Weitwinkelinterferenz und Multipolcharakter der Lumineszenz organischer Farbstoffe

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Manfred Fleck

aus Berlin

Marburg 1969

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

Weitwinkelinterferenz und Multipolcharakter der Lumineszenz organischer Farbstoffe

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Manfred Fleck

aus Berlin

Marburg 1969

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 28. 1. 1969

Tag der mündlichen Prüfung am 5. 2. 1969

Berichterstatter: Doz. Dr. K.H. Drexhage

Mitberichterstatter: Prof. Dr. H. Kuhn

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	7
B. Aufbau des Interferenzsystems	11
C. Die Meßapparatur	
1) Blockschema	13
2) Optisches System	15
3) Antrieb für die Winkeländerung	18
4) Die Lampe und ihre Stabilisierung	19
5) Multiplier	21
6) Verstärker und Schreiber	22
D. Theoretische Ermittlung der Richtcharakteristiken verschiedener Multipole	
1) Elektrischer Dipol vor einem Metallspiegel	25
2) Höhere Multipole	30
E. Die Lumineszenz eines Europiumchelates bei der Wellenlänge 612 nm	39
F. Berücksichtigung der Grenzfläche zwischen Schichten und Immersionsmittel, Doppelbrechung der Schichten	
1) Berechnung der Richtcharakteristiken unter Berücksichtigung der zweiten Grenzfläche	55
2) Bestimmung der ordentlichen Brechzahl der CdC_{20}-Schichten	60
3) Bestimmung der außerordentlichen Brechzahl der CdC_{20}-Schichten	65
4) Berechnung der Richtcharakteristiken verschiedener Multipole unter Berücksichtigung der Doppelbrechung der CdC_{20}-Schichten	76

Seite

5) Messung von Richtcharakteristiken ohne Immersionsmittel und deren Berechnung 79

G. Lumineszenz des Europiumchelates bei der Wellenlänge 592 nm 89

H. Richtcharakteristiken der Fluoreszenz von Cyaninfarbstoffen und deren Orientierung im Schichtsystem 99

I. Richtcharakteristiken der Phosphoreszenz von Cyaninfarbstoffen 115

K. Anhang

1) Farbstoffe und Immersionsmittel 129

2) Berechnung von Reflexionsvermögen und Phasensprung an Metallen 136

3) Berechnung von V für die verschiedenen Polarisationsrichtungen 140

L. Zusammenfassung 147

M. Literaturverzeichnis 149

A. Einleitung

Im Jahre 1911 beschrieb SELÉNYI[1] erstmals die zu den WIENERschen[2] Interferenzen reziproken Interferenzerscheinungen, die er Weitwinkelinterferenz nannte. Wie in Fig. 1 dargestellt, interferieren dabei die direkt von einem angeregten Molekül A*, das sich im Abstand d vor einem Spiegel S befindet, ausgehende Lichtwelle 1 und die vom Spiegel in die gleiche Richtung reflektierte Teilwelle 2 miteinander, das heißt, entsprechend dem Phasenunterschied der Wellen 1 und 2, der vom Beobachtungswinkel ϑ abhängt, tritt Interferenzlöschung oder -verstärkung ein. Der Name Weitwinkelinterferenz deutet

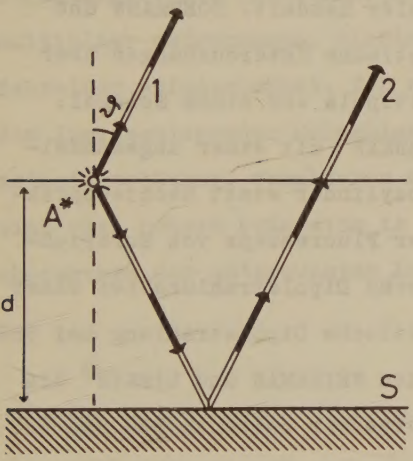


Fig. 1 Weitwinkelinterferenz
1: direkt vom Strahler A* in Richtung ausgehende Teilwelle
2: am Spiegel S in Richtung reflektierte Teilwelle, die mit der Teilwelle 1 interferiert. Der Phasensprung der Teilwelle 2 am Spiegel wurde = π angenommen.
d = Abstand des Strahlers A* vom Spiegel

an, daß hier im Gegensatz zu den meisten anderen Interferenzexperimenten zwei Teilwellen zur Interferenz gelangen, die unter einem weiten Winkel von dem molekularen Strahler ausgehen. Dieser Winkel kann bis zu 180° betragen (ϑ = 0° in Fig. 1). Wie auch in späteren Arbeiten[3,4] benutzte SELÉNYI eine Anordnung, die aus einem rechtwinkligen Glasprisma besteht,

dessen Hypotenusenfläche von einem Glimmerblättchen bedeckt ist. Zwischen diesen befindet sich eine dünne Schicht aus streuenden Teilchen oder aus einem fluoreszierenden Farbstoff, die durch das Glimmerblättchen hindurch beleuchtet und zur Lichtemission angeregt wird. Als Spiegel für das Streu- bzw. Fluoreszenzlicht dient die äußere Grenzfläche des Glimmerblättchens im Winkelbereich der Totalreflexion. Beobachtet wird durch das Prisma unter 45° zur Spiegelebene. Die Ergebnisse waren der Beweis für die Kohärenz der von einem Molekül ausgehenden Wellen. Aus den bei verschiedenen Polarisationsrichtungen gemachten Beobachtungen konnte SELÉNYI schließen, daß es sich bei dem verwendeten Farbstoff (Fluorescein) um einen elektrischen Dipolstrahler handelt. DOERMANN und HALPERN[5,6,7] publizierten theoretische Untersuchungen über die Interferenz auch höherer Multipole vor einem Spiegel. 1941 untersuchten FREED und WEISSMAN[8] mit einer abgewandelten SELÉNYIschen Anordnung (Halbzylinder statt Rechteckprisma) die Weitwinkelinterferenz der Fluoreszenz von Europiumverbindungen und fanden elektrische Dipolstrahlung bei einer Wellenlänge von 610 nm und magnetische Dipolstrahlung bei 588 nm. Auf die gleiche Weise ordneten WEISSMAN und LIPKIN[9] die Phosphoreszenzstrahlung von Fluorescein zwischen 540 und 620 nm einem elektrischen Dipolübergang zu. Die in allen diesen Experimenten beobachteten Interferenzmuster waren wegen der relativ großen Dicke des Glimmerblättchens ($\sim 10\,\mu m$) fein strukturiert. 1958 benutzte KOSSEL[10] statt Glimmer einen aufgedampften Aluminiumspiegel sowie dielektrische Schichten, deren Dicke in der Größenordnung der Lichtwellenlänge lag, und

eine 5-10 nm dicke aufgedampfte Coronenschicht als Lichtquelle. Auf einem im Halbkreis um die Probe liegenden Film wurde die Intensitätsverteilung der Coronenfluoreszenz aufgenommen.

In dieser Arbeit wird eine wesentlich verbesserte experimentelle Technik sowohl zur Herstellung als auch zur Messung der Interferenzanordnungen beschrieben. Als Abstandhalter zwischen Farbstoff und aufgedampftem Metallspiegel dient ein System von nach BLODGETT und LANGMUIR[11] aufgezogenen monomolekularen Cadmiumarachidatschichten. Auch der Farbstoff wird in monomolekularer Schicht aufgebracht, sodaß dessen Dicke auf ein Minimum reduziert wird.[20] Die Richtungsverteilung der Strahlungsdichte (Richtcharakteristik) wird von einem Photomultiplier aufgenommen, elektronisch verstärkt und von einem Schreiber aufgezeichnet. Der wohldefinierte Abstand zwischen den lumineszierenden Molekülen und dem Spiegel sowie die Meßmethode erlauben, verglichen mit den früheren Untersuchungen, eine viel höhere Präzision in der Ermittlung des Multipolcharakters der untersuchten Lumineszenzen.

B. Aufbau des Interferenzsystems

Als Träger für das Interferenzsystem werden Objektträger der Größe ca. 12 x 38 x 1 mm^3 verwendet. Nach sorgfältiger Reinigung werden sie mit einem lichtundurchlässigen Film aus Gold oder Silber bedampft. Um Präparate mit dem gewünschten Abstand der Farbstoffschicht vom Spiegel herzustellen, wird nach BLODGETT und LANGMUIR[11] verfahren. Eine auf einer Wasseroberfläche (p_H des Wassers 5,2) gespreitete monomolekulare Schicht von Cadmiumarachidat wird unter einem Schub von 30 dyn/cm auf den Träger übertragen. Bei jedem Tauchvorgang ziehen beim Ein- und Austauchen jeweils eine Schicht auf den Träger auf. Man kann auf diese Weise eine hohe Anzahl von Schichten aufziehen (unter günstigen Bedingungen über 500 Schichten). Über diese Schichten werden Farbstoffdoppelschichten als Mischschichten mit Cadmiumarachidat, Tripalmitin oder Heptadecylmethylketon gezogen (siehe Anhang 1). Es werden Doppelschichten verwendet, weil diese leichter herzustellen sind als Einfachschichten. Die Meßgenauigkeit wird dadurch nicht beeinträchtigt.

Um die an der Grenzfläche von Cadmiumarachidat und Luft auftretenden Brechungen und Reflexionen möglichst zu vermeiden, wird das ganze System von einem zylindrischen Glasgefäß umgeben, das eine Immersionsflüssigkeit enthält, die annähernd die gleiche Brechzahl wie die Arachidatschichten hat. Da aber viele Farbstoffe empfindlich gegen direkten Kontakt mit dem Immersionsmittel sind, werden über die Farbstoffschichten noch weitere Arachidatschichten gebracht. Den Aufbau des

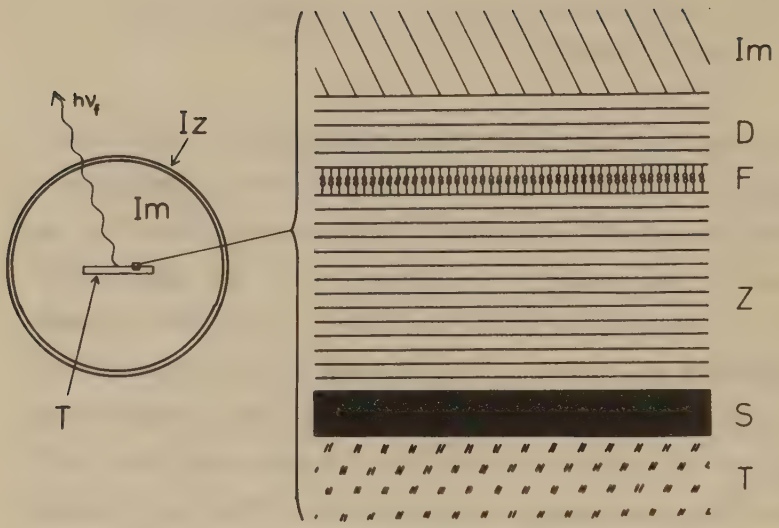


Fig. 2: Aufbau des Interferenzsystems

Iz: Glaszylinder
Im: Immersionsflüssigkeit
D: Deckschichten
F: Farbstoffdoppelschicht
Z: Zwischenschichten
S: Spiegel
T: Trägergläschen

Interferenzsystems zeigt Fig. 2.

Zur Beschreibung der Schichtsysteme werden in dieser Arbeit die verschiedenen Schichtarten in Abkürzungen, durch Querstriche getrennt, hintereinander aufgeführt. So bedeutet zum Beispiel die Abkürzung: Ag/120 C_{20}/2 A/20 C_{20}/1,52 , daß es sich um einen Träger handelt, auf den zuunterst eine Silberschicht aufgedampft wurde, darüber wurden 120 Cadmiumarachidatschichten gezogen, darüber zwei Mischschichten des Europiumfarbstoffes mit Heptadecylmethylketon im Verhältnis 1 : 2 (siehe Anhang 1), darüber wiederum 20 Arachidatschichten. Diese Probe wurde dann in einem Immersionsmittel der Brechzahl 1,52 gemessen.

C. Die Meßapparatur

1) Blockschema

Fig. 3 zeigt das Blockschema der Apparatur zur Messung von Richtcharakteristiken. Die Farbstoffschicht auf dem Träger T wird durch die Lampe L zur Lumineszenz angeregt, die Lumineszenzstrahlung $h\nu_f$ wird mit dem Photomultiplier SEV unter dem Winkel ϑ (Winkel zwischen der Richtung der Spiegelnormalen und der Beobachtungsrichtung) beobachtet. Dieser Winkel ϑ wird durch den Motor M kontinuierlich zwischen 0° und 90° verändert. Das Gerät A schaltet den Motor sowie den Vorschub des Schreibers S. Das im Multiplier entstehende Signal, welches

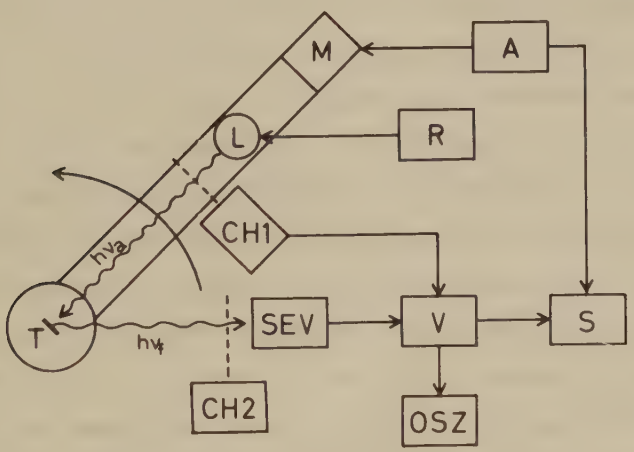


Fig. 3: Blockschema der Apparatur

A : Schalteinheit für M	SEV: Photomultiplier
CH1, CH2 : Chopper	T : Trägergläschen
L : Lampe zur Anregung	V : Gleichrichter und Verstärker
M : Motor zur Änderung von ϑ	$h\nu_a$: Anregungslicht
OSZ: Oszillograph	$h\nu_f$: Fluoreszenz- bzw. Phosphoreszenzlicht
R : Regelgerät für L	
S : Schreiber	

durch das Zerhacken des Anregungslichtes $h\nu_a$ durch den Chopper CH1 ein Wechselstromsignal ist, wird im Gerät V mit Hilfe eines vom Chopper ausgehenden Referenzsignals phasenstarr gleichgerichtet, verstärkt, auf dem Schirm des Oszillographen OSZ sichtbar gemacht, nochmals verstärkt und durch den Schreiber S aufgezeichnet. Der Chopper CH2 im Meßstrahlengang bildet bei Phosphoreszenzmessungen mit dem Chopper CH1 eine Phosphoroskopanordnung.

2) Optisches System

In Fig. 4 ist der optische Teil der Meßanordnung dargestellt. Die Meßanordnung besteht aus zwei optischen Bänken, von denen die für den Meßstrahlengang starr montiert ist, während die für den Anregungsstrahlengang um ihr eines Ende drehbar angeordnet ist in der Art, daß ihr anderes Ende in der Tischebene durch einen Synchronmotor getrieben einen Viertelkreis beschreibt.

Als erstes sei der Strahlengang auf dem beweglichen Arm beschrieben. Der Brennfleck der Lampe L wird durch die Quarzlinse L_1 in die ebenfalls aus Quarz bestehende Linse L_2 abgebildet. Da das Strahlenbündel in der Nähe der Linse L_2 nur wenige mm dick ist, wurde hier der Chopper CH1 angebracht. Die Linsen sind so bemessen und angeordnet, daß die Linse L_2 den gleich an der Linse L_1 angebrachten verstellbaren Spalt SP auf die Probe F abbildet. Die Entfernung von dieser zur Mitte der Lampe beträgt 468 mm. Im Strahlengang befindet sich die Filterkombination FK1, die je nach verwendetem Farbstoff die passende Anregungswellenlänge durchläßt, aber längerwelliges Licht, das bei Fluoreszenzmessungen stören würde, zurückhält (siehe Anhang 1). Das Probengläschen wird an einen Schlitten angeklemmt, den man durch eine Zahnstange verschieden hoch einstellen kann. Dadurch taucht das Gläschen verschieden tief in die Immersionsküvette ein, und das Spaltbild erscheint auf verschiedenen Stellen des Gläschens. Auf diese Art kann man auf demselben Gläschen zwei verschiedene Interferenzsysteme nacheinander vermessen. Das Gläschen ist so gelagert, daß die Drehachse der optischen Bank in der Farbstoffschicht liegt.

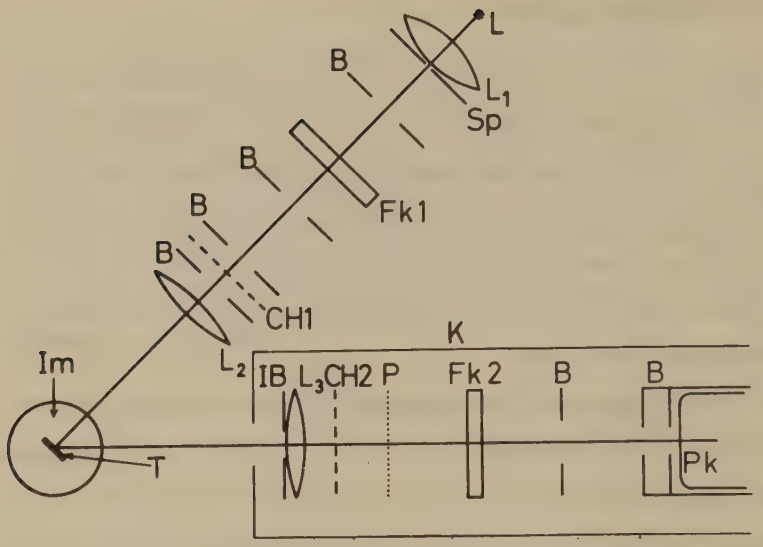


Fig. 4: Optisches System

CH1, CH2: Chopper	L_1: Quarzlinse f = 4 cm
Fk1, Fk2: Filterkombinationen	L_2: Quarzlinse f = 10 cm
IB: Irisblende	L_3: Glaslinse f = 15 cm
Im: Immersionsküvette	P : Polarisationsfolie
K : lichtdichter Kasten	Pk: Photokatode
L : Lampe	Sp: verstellbarer Spalt
T : Trägergläschen	B : verschiedene Blenden

Auf der starr montierten optischen Bank bildet die Linse L_3 das Lumineszenzlicht des Spaltbildes auf die Photokatode Pk des Multipliers in natürlicher Größe ab. Die Photokatode ist von dem Probengläschen 600 mm entfernt. Die direkt an der Linse L_3 angebrachte Irisblende IB gestattet eine kontinuierliche Veränderung des Öffnungswinkels von 3° abwärts. Im Strahlengang auf dem starr montierten Arm befinden sich außerdem ein Analysator (Käsemann - Polarisationsfolie), die Filterkombination Fk2, die nur das gewünschte Lumineszenzlicht durchläßt (siehe Anhang 1) und die zweite Chopperschei-

be CH2 für Phosphoreszenzmessungen. Die ganze Anordnung auf dem starr montierten Arm ist in einem lichtdichten Kasten K untergebracht, der vorne eine Öffnung zum Eintritt des Lumineszenzlichtes hat. Der Verschluß des Multipliers und der Analysator können von außen durch Bowdenzüge bewegt werden. Fig. 5 zeigt die optische Meßanordnung.

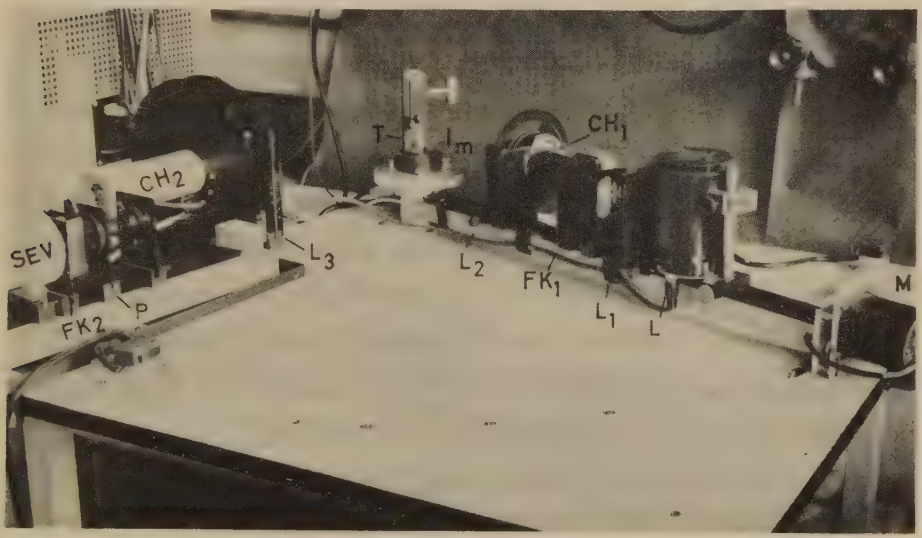


Fig. 5: Meßtisch. Bezeichnungen wie in Fig. 3 und 4

3) Antrieb für die Winkeländerung

Das Herumschwenken des beweglichen Armes des optischen Systems wird durch einen Synchronmotor (Berger RSM 64k) bewirkt. Der Motor treibt über ein Getriebe ein Metallrad, dessen Achse in der Richtung des Armes liegt, und das auf der Resopalplatte des Meßtisches auf einem Stück Kreisbogen entlangfährt. Am anderen Ende ist die optische Bank mit Kugellagern gelagert. Der Kreisbogen, den das Laufrad beschreibt, ist, von der Mittellinie des festen Armes her gerechnet, von 0° bis 110° markiert. Das Gebiet für die Schwenkung des beweglichen Armes wird durch zwei Endausschalter begrenzt. Diese sind mit einer Schaltautomatik so verbunden, daß der Arm auf einen Knopfdruck hin von großen nach kleinen Winkeln ϑ läuft und bei kleinen Winkeln entweder anhält oder sofort zum Ausgangspunkt zurückläuft und dort anhält. Die Schaltautomatik schaltet gleichzeitig den Papiervorschub des Schreibers ein für die Zeit, in der sich der Arm bewegt. Der Arm benötigt zum Überstreichen des Winkelbereichs von 90° 123,4 s , der Papiervorschub beträgt in dieser Zeit 329 mm. Die Endausschalter sind in Grenzen verschiebbar angeordnet. Sie wurden auf 15° und 105° eingestellt, der Probenhalter, der auf dem beweglichen Arm für sich nochmals drehbar ist, wurde entsprechend um 15° in Richtung des festen Armes verdreht. Auf diese Weise kann man auch unter den kleinen Winkeln bis 0° zur Schichtennormalen beobachten, was ohne Verdrehung nicht möglich wäre, da sich dann die beiden optischen Bänke gegenseitig im Wege wären. Diese Maßnahme hat zur Folge, daß das Anregungslicht unter einem Winkel von 15° auf das Schichtensystem auftrifft.

4) Die Lampe und ihre Stabilisierung

Als Anregungslichtquelle wird eine Quecksilberdampfhöchstdrucklampe HBO 100 W/1 der Firma Osram verwendet. Diese Lampe zeichnet sich aufgrund ihres Brennfleckes von 0,3 x 0,3 mm^2 durch eine sehr hohe Leuchtdichte aus, und die Optik ist einfach zu bemessen. Die Lampe arbeitet bei einer Brennspannung von 20 V= bei einer Stromaufnahme von 5 A. Bei ungeregeltem Betrieb zeigt die Lampe sehr bald unregelmäßige Bogenwanderungen, die sowohl Helligkeitsschwankungen als auch Verschiebungen des Brennflecks zur Folge haben. Darum wurde für die Lampe ein stromstabilisiertes Versorgungsgerät konstruiert, welches die eben erwähnten Mängel weitgehend beseitigt.

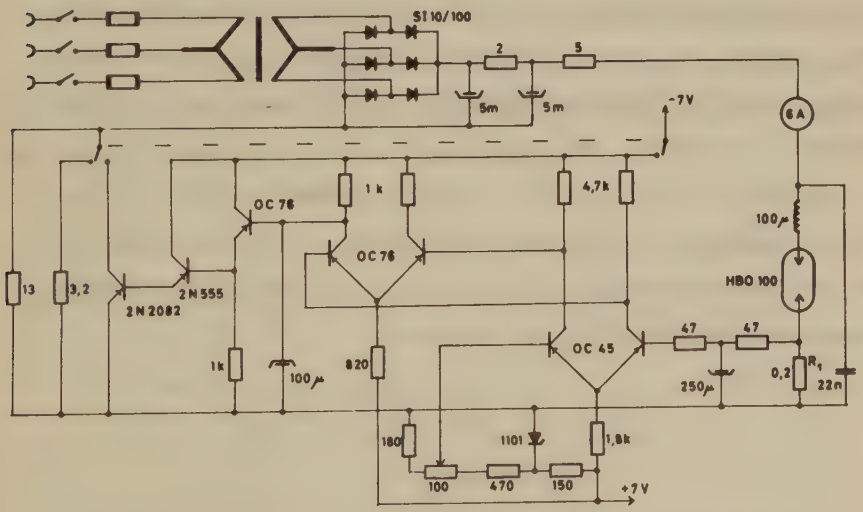


Fig. 6: Schaltbild des stromgeregelten Lampenversorgungsgerätes

Das Schaltbild des Regelgerätes zeigt Fig. 6. Der Spannungsabfall an dem Meßwiderstand R_1 im Lampenkreis wird dem

einen, die mittels einer Zenerdiode erzeugte Vergleichsspannung dem anderen Eingang eines Differenzverstärkers zugeführt, über einen weiteren Differenzverstärker und zwei Emitterfolger wird das Änderungssignal auf die Basis eines parallel zu einem Widerstand im Lampenkreis liegenden Transistors gegeben. Während der Einbrennphase der Lampe (ca. 10 min) und im ungeregelten Betrieb wird dieser Transistor durch einen festen Widerstand ersetzt. Die Betriebsspannung der Lampe wird aus dem Drehstromnetz gewonnen, die Versorgungsspannungen der Verstärkerstufen werden einem in diesem Institut gebauten Netzgerät entnommen.

Bei stromgeregeltem Betrieb sind die schnellen Intensitätsschwankungen soweit herabgesetzt, daß sie durch das Rauschen des Multipliers überdeckt werden. Außerdem sind die über längere Zeiträume wirksamen Schwankungen, die zum Beispiel durch die Temperaturdrift der Vorwiderstände bewirkt werden, hinreichend beseitigt.

Die Lampe ist in ein mit optisch verdeckten Lüftungslöchern versehenes Metallgehäuse montiert, sie wird durch eine auf den Kolben der Lampe zeigende Spitze mit dem Osram-Hochspannungszündgerät ZI BCD 1 gezündet.

5) Multiplier

Die Lumineszenzstrahlung wird von einem 14-stufigen Photomultiplier RCA 7265 empfangen. Er besitzt eine Photokatode vom Typ S 20, die sich durch eine große Empfindlichkeit auch im roten Frequenzbereich (Quantenausbeute bei 600 nm: 7 %) auszeichnet. Die Stromverstärkung beträgt etwa 10^7 bei 2,5 kV Gesamtspannung. Bei dieser Spannung wird der Multiplier betrieben. Die Spannungen für die Beschleunigungs- und Fokussierelektrode sind durch Potentiometer regelbar, sie werden auf maximale Verstärkung eingestellt. Der Spannungsteiler für die verschiedenen Dynodenspannungen, der einen Querstrom von 2,5 mA führt, wurde an den Röhrensockel angelötet und zur thermischen und mechanischen Stabilisierung mit Siliconkautschuk vergossen. Die Röhre wird von einem Mu-Metall-Zylinder und einer Messinghülse magnetisch und elektrisch abgeschirmt. Die Versorgungsspannung wird einem hochstabilisierten Netzgerät (Knott NSHV-2,5 BN 651) entnommen.

6) Verstärker und Schreiber

Fig. 7 zeigt das Schaltbild des Verstärkers. Das die Lumineszenz anregende Lichtbündel wird durch eine Chopperscheibe in zwei Rechteckimpulse pro Umdrehung zerhackt. Da die Scheibe durch einen mit der Netzfrequenz umlaufenden Synchronmotor (Dunker SY 52x30-2) getrieben wird, beträgt die Frequenz des Anregungslichtes 100 Hz. Das entsprechende Lumineszenzsignal gelangt von der Anode des Multipliers auf den Eingang der ersten Verstärkereinheit K2W (Fa. Philbrick, Boston), deren Verstärkung in 11 Stufen jeweils um etwa den Faktor zwei verändert werden kann (Schalter S). Über den zweiten Eingang des K2W wird der Gleichlichtanteil kompensiert (Trimmpotentiometer T). Nun wird das Signal phasenstarr gleichgerichtet, das heißt, das Signal wird immer in dem Moment durch einen Transistor kurzgeschlossen, in dem die Chopperscheibe das Anregungslicht unterbricht und in dem also auch keine Fluoreszenz erfolgt. Bei Phosphoreszenzmessungen wird der Transistor umgekehrt geschaltet, das heißt, das Signal wird dann kurzgeschlossen, wenn die Probe angeregt wird. Gleichzeitig wird das Fluoreszenzlicht durch die im Meßstrahlengang befindliche zweite Chopperscheibe abgehalten dadurch, daß diese sich synchron, aber um 180° phasenverschoben zur ersten Scheibe dreht. Daß diese Phasenbeziehung stets erhalten bleibt, auch nach Aus- und Einschalten der Choppermotoren, ist dadurch gewährleistet, daß es sich bei diesen um zweipolige Synchronmotoren handelt, die mit der einfachen Netzfrequenz umlaufen. Die phasenstarre Gleichrichtung wird dadurch gesteuert, daß durch die erste Chopperscheibe gleichzeitig ein Lichtbündel, das von einem Birnchen auf eine Photodiode fällt, zerhackt

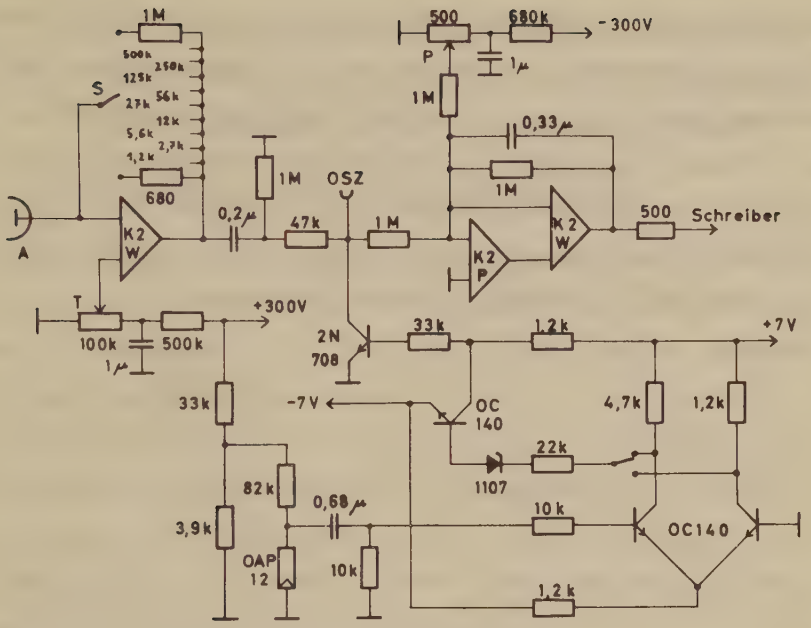


Fig. 7: Schaltbild des Verstärkers

A: Anode des Multipliers
S: Empfindlichkeitsschalter
T: Gleichlichtkompensation
OSZ: Oszillographenausgang
P: Nullpunktpotentiometer

wird. Diese hier entstehende Impulsfolge wird verstärkt und auf die Basis des eben erwähnten Transistors gegeben. Um die richtige Phasenbeziehung herstellen zu können, ist die Anordnung von Birnchen und Photodiode um die Achse des Choppermotors drehbar. Nach dieser Gleichrichtung wird das Signal nochmals verstärkt durch die beiden Philbrick - Verstärker K2W und K2P, über die auch die Nullpunkteinstellung erfolgt (Potentiometer P). Vor diesen Verstärkern wird das Signal dem Kleinoszillographen AEG 019 zugeführt, hinter dem Verstärker gelangt es gedämpft in den Eingang des Kompensationsschreibers Hartmann & Braun "Linekomp". Das Dämpfungsglied hat eine Zeitkonstante von 0,33 s. Da jedoch der Motor

des Kompensationsschreibers 1,5 s braucht, um den Zeiger über die ganze Skalenlänge zu bewegen, wird die Dämpfung des Systems nur durch diese Größe bestimmt. Anstiegszeiten von 1,5 s pro Vollausschlag kommen jedoch bei den Richtcharakteristiken nicht vor, die höchste beträgt 7 s pro Vollausschlag (Fig. 12n). Die Versorgungsspannungen ($\pm$300 V, $\pm$7 V, 6,3 V$\approx$) werden dem auf Seite 20 erwähnten Netzgerät entnommen.

D. Theoretische Ermittlung der Richtcharakteristiken verschiedener Multipole

1) Elektrischer Dipol vor einem Metallspiegel

Wie bereits in der Einleitung angedeutet (Fig. 1), ergibt sich die Richtcharakteristik der Lumineszenz eines Farbstoffes vor einem Spiegel durch die Interferenz der vom angeregten Molekül direkt ausgehenden Teilwelle mit der in die gleiche Richtung gespiegelten Teilwelle. Zur Berechnung der Richtcharakteristiken werden diese interferierenden Teilwellen addiert. Handelt es sich bei dem Strahler um einen elektrischen Dipol, so können wir drei Hauptorientierungen des Dipols unterscheiden (Fig. 8a-c):

a) Dipolachse senkrecht zur Einfallsebene

b) Dipolachse in der Einfallsebene parallel zum Spiegel

c) Dipolachse senkrecht zum Spiegel

Der Fernfeldanteil des elektrischen Feldes im Punkte P wird im Fall eines HERTZschen Dipols (Dipolmoment $m = m_0 \cos \omega t$) beschrieben durch die Gleichung[12]:

$$E = - \frac{m_0 \omega^2}{R\, c^2} \sin \gamma \cos \omega (t - \frac{R}{c}) \qquad (D1)$$

bzw. mit $A = - m_0 \omega^2 / c^2$:

$$E = \frac{A}{R} \sin \gamma \cos \omega (t - \frac{R}{c}) \qquad (D2)$$

(R = Ortsvektor des Punktes P, γ = Winkel zwischen R und der Dipolachse, c = Lichtgeschwindigkeit, ω = Kreisfrequenz des emittierten Lichtes). Damit lassen sich die Richtcharakteristiken im Fall der drei genannten Hauptlagen leicht angeben.

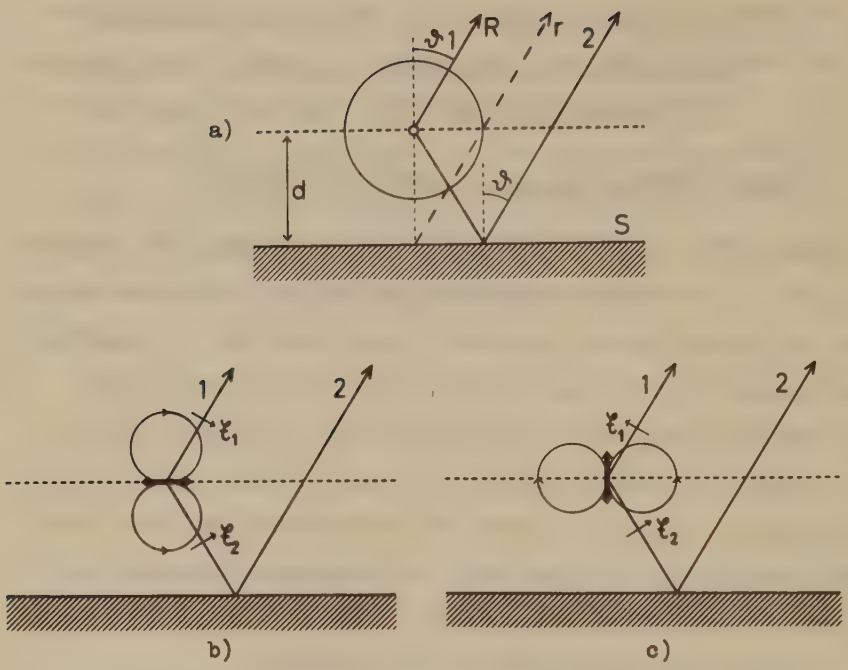


Fig. 8: Die drei Hauptorientierungen eines elektrischen Dipols vor einem Spiegel
a) Dipolachse senkrecht zur Einfallsebene
b) Dipolachse in der Einfallsebene parallel zum Spiegel
c) Dipolachse senkrecht zum Spiegel

a) Dipol senkrecht zur Einfallsebene ($\gamma = 90^{\circ}$, Fig. 8a). Der elektrische Vektor der Strahlung des Dipols ist senkrecht zur Einfallsebene polarisiert. Die Berechnung des entsprechenden Reflexionsfaktors $\varrho_{\perp}$ und Phasensprunges $\delta_{\perp}$ aus den optischen Konstanten des Metalls ist im Anhang 2 näher ausgeführt. Durch Addition der Felder der Strahlen 1 und 2 (Fig. 8a) ergibt sich:

$$E_a = \frac{A}{R}\cos\omega\left(t-\frac{R}{c}\right) + \frac{\varrho_{\perp} A}{R+2nd\cos\vartheta}\cos\omega\left(t-\frac{R+2nd\cos\vartheta-\delta_{\perp}}{c}\right) \qquad (D3)$$

Hierbei ist $\delta_{\perp}' = \delta_{\perp}\cdot\lambda/2\pi n$ der Phasensprung in Einheiten des

optischen Weges, d der Abstand des Dipols vom Spiegel, ϑ der Beobachtungswinkel, λ die Vakuumwellenlänge der emittierten Strahlung und n die Brechzahl des Mediums, in das der Dipol eingebettet ist. Nach Einführen von $r = R+nd\cos\vartheta$ und Ersatz von t durch $t-\delta_\perp'/2$ erhält man:

$$
\begin{aligned}
E_a &= \frac{A}{r-nd\cos} \cos\omega\left(t-\frac{r}{c}+\frac{nd\cos\vartheta-\delta_\perp'/2}{c}\right) \\
&+ \frac{\varrho_\perp A}{r+nd\cos} \cos\omega\left(t-\frac{r}{c}-\frac{nd\cos\vartheta-\delta_\perp'/2}{c}\right) \\
&= \frac{A}{r^2-n^2d^2\cos^2}\Big[(r+nd\cos\vartheta)\cos\omega\left(t-\frac{r}{c}+\frac{nd\cos\vartheta-\delta_\perp'/2}{c}\right) \\
&\qquad +\varrho_\perp(r-nd\cos\vartheta)\cos\omega\left(t-\frac{r}{c}-\frac{nd\cos\vartheta-\delta_\perp'/2}{c}\right)\Big] \\
&= \frac{A}{r^2-n^2d^2\cos^2}\Big\{(r+nd\cos\vartheta)\Big[\cos\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)\cos\left(\omega\frac{nd\cos\vartheta-\delta_\perp'/2}{c}\right) \\
&\qquad -\sin\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)\sin\left(\omega\frac{nd\cos\vartheta-\delta_\perp'/2}{c}\right)\Big] \\
&\qquad +\varrho_\perp(r-nd\cos\vartheta)\Big[\cos\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)\cos\left(\omega\frac{nd\cos\vartheta-\delta_\perp'/2}{c}\right) \\
&\qquad +\sin\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)\sin\left(\omega\frac{nd\cos\vartheta-\delta_\perp'/2}{c}\right)\Big]\Big\}
\end{aligned}
\tag{D4}
$$

Wegen $r \gg nd\cos\vartheta$ ($r \approx 10^6 d$) und $\omega\lambda = 2\pi c$ folgt:

$$
\begin{aligned}
E_a = \frac{A}{r}\Big[&(1+\varrho_\perp)\cos\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)\cos\left(\frac{2\pi nd\cos\vartheta}{\lambda}-\frac{\delta_\perp}{2}\right) \\
&-(1-\varrho_\perp)\sin\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)\sin\left(\frac{2\pi nd\cos\vartheta}{\lambda}-\frac{\delta_\perp}{2}\right)\Big]
\end{aligned}
\tag{D5}
$$

Die Intensität I_a, das heißt die pro Zeiteinheit durch die Flächeneinheit senkrecht hindurchtretende Energie, erhält man aus

$$
I_a = \frac{cn}{4\pi}\overline{E_a^2} = \frac{1}{T}\int_0^T \frac{cn}{4\pi}E_a^2\,dt \tag{D6}
$$

Durch Einsetzen von (D5) in diese Beziehung ergibt sich unter Berücksichtigung der Orthogonalität von Sinus und Cosinus:

$$I_a = \frac{A^2 cn}{8\pi r^2}\ (1+\varrho_\perp)^2 \cos^2\left(\frac{2\pi nd\cos\vartheta}{\lambda} - \frac{\delta_\perp}{2}\right) + (1-\varrho_\perp)^2 \sin^2\left(\frac{2\pi nd\cos\vartheta}{\lambda} - \frac{\delta_\perp}{2}\right)$$

$$= B\,(1-\varrho_\perp)^2 + 4\varrho_\perp \cos^2\left(\frac{2\pi nd\cos\vartheta}{\lambda} - \frac{\delta_\perp}{2}\right), \qquad (D7)$$

wobei $A^2 cn/8\pi r^2 = B$ gesetzt wurde. Hieraus wird wegen $2\cos^2\alpha = \cos 2\alpha + 1$:

$$I_a = B\left[1 + \varrho_\perp^2 + 2\varrho_\perp \cos\left(\frac{4\pi nd\cos\vartheta}{\lambda} - \delta_\perp\right)\right] \qquad (D8)$$

b) Dipol in der Einfallsebene, parallel zum Spiegel ($\gamma = \vartheta + 90^\circ$, Fig. 8b): In diesem Fall schwingt der elektrische Vektor der Strahlung in der Einfallsebene, daher müssen hier die Größen $\varrho_\parallel$ und $\delta_\parallel$ (siehe Anhang 2) verwendet werden. Die Feldverteilung in der Beobachtungsebene ist ohne Berücksichtigung des Spiegels:

$$E_b' = \frac{A}{R}\cos\vartheta\cos\omega\left(t - \frac{R}{c}\right) \qquad (D9)$$

Mit dem Spiegel sind wie unter a) die Felder der Strahlen 1 und 2 zu addieren (Fig. 8b):

$$E_b = \frac{A\cos\vartheta}{r-nd\cos\vartheta}\cos\omega\left(t-\frac{r}{c} + \frac{nd\cos\vartheta - \delta_\parallel/2}{c}\right) + \frac{\varrho_\parallel A\cos\vartheta}{r+nd\cos\vartheta}\cos\omega\left(t-\frac{r}{c} - \frac{nd\cos\vartheta - \delta_\parallel/2}{c}\right) \qquad (D10)$$

Nach entsprechender Rechnung wie bei a) erhält man schließlich:

$$I_b = B\cos^2\vartheta\left[1 + \varrho_\parallel^2 + 2\varrho_\parallel\cos\left(\frac{4\pi nd\cos\vartheta}{\lambda} - \delta_\parallel\right)\right] \qquad (D11)$$

c) Dipol senkrecht zum Spiegel ($\gamma = \vartheta$, Fig 8c): Der elektrische Vektor ist hier ebenfalls in der Einfallsebene polarisiert. Die Feldverteilung in der Beobachtungsebene ist ohne Berücksichtigung des Spiegels:

$$E'_c = \frac{A}{R} \sin\vartheta \cos \omega(t - \frac{R}{c}) \qquad (D12)$$

In diesem Falle ist nach Fig. 8c das Feld des Strahles 2 von dem des Strahles 1 zu subtrahieren:

$$E_c = \frac{A \sin \vartheta}{r-nd\cos\vartheta} \cos \omega(t-\frac{r}{c} + \frac{nd \cos \vartheta - \delta'_\perp/2}{c})$$

$$- \frac{\varrho_\parallel A \sin}{r-nd\cos} \cos \omega(t-\frac{r}{c} - \frac{nd \cos \vartheta - \delta'_\parallel/2}{c}) \qquad (D13)$$

Es folgt analog zu (D11):

$$I_c = B \sin^2\vartheta \left[1 + \varrho_\parallel{}^2 - 2\varrho_\parallel \cos(\frac{4\pi nd \cos \vartheta}{\lambda} - \delta_\parallel)\right] \qquad (D14)$$

Falls die Ozzillatoren in der Schicht nicht die hier betrachteten Hauptlagen einnehmen, sondern etwa in der Schichtebene statistisch verteilt sind, so kann man sie ersetzen durch Dipole, die zu gleichen Teilen gemäß a) und b) orientiert sind. Die Richtcharakteristik der senkrecht zur Einfallsebene polarisierten Strahlung ist dann gegeben durch die Gleichung (D8), die der in der Einfallsebene polarisierten Strahlung durch (D11). Im Falle völlig regelloser Verteilung der Oszillatoren setzt sich die Intensität des emittierten Lichtes zu gleichen Teilen aus der Strahlung von Dipolen der drei Hauptlagen a), b) und c) zusammen. Die Richtcharakteristik der senkrecht zur Einfallsebene polarisierten Strahlung ist dann wieder durch (D8) gegeben, die in der Einfallsebene polarisierte Strahlungsintensität $I_\parallel$ ist:

$$I_\parallel = I_b + I_c = B \left[1 + \varrho_\parallel{}^2 + 2\varrho_\parallel \cos^2\vartheta \cos(\frac{4\pi nd \cos \vartheta}{\lambda} - \delta_\parallel)\right.$$

$$\left. - 2\varrho_\parallel \sin^2\vartheta \cos(\frac{4\pi nd \cos \vartheta}{\lambda} - \delta_\parallel)\right] \qquad (D15)$$

Hieraus wird wieder wegen $2\cos^2\alpha = \cos 2\alpha + 1$:

$$I_\parallel = B \left[1 + \varrho_\parallel{}^2 + 2\varrho_\parallel \cos 2\vartheta \cos(\frac{4\pi nd \cos \vartheta}{\lambda} - \delta_\parallel)\right] \qquad (D16)$$

2) Höhere Multipole

Der Fernfeldanteil des elektrischen Feldes im Punkte P wird im Falle eines oszillierenden magnetischen Dipols (magnetisches Moment $m' = m'_o \cos \omega t$) beschrieben durch die Gleichung[12]:

$$E_m = - \frac{m_o \omega^2}{Rc} \sin\gamma \sin \omega(t - \frac{R}{c}) \qquad (D17)$$

Diese Gleichung ähnelt der für den elektrischen Dipol, jedoch ist das Licht senkrecht polarisiert zu m'.

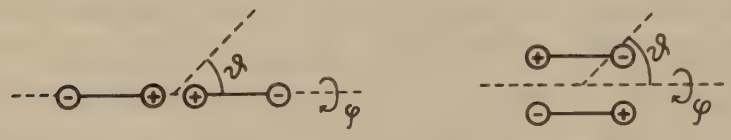


Fig. 9: Elektrische Quadrupole
a) Längsquadrupol b) Querquadrupol

Beim elektrischen Quadrupol unterscheidet man zwei Fälle, den Längsquadrupol und den Querquadrupol (Fig. 9a und b). Die Fernfeldanteile sind hier nach KAUZMANN[12] im Punkte P:

$$E_{Lq} = \frac{1}{2} Q_o \frac{\omega^3}{c^3 R} \sin\gamma \cos\gamma \sin \omega(t - \frac{R}{c}) \qquad (D18)$$

$$E_{Qq} = Q'_o \frac{\omega^3}{c^3 R} \sin^2\gamma \cos\varphi \sin \omega(t - \frac{R}{c}) \qquad (D19)$$

Q_o und Q'_o sind hier die Quadrupolmomente, R, γ und φ sind die Polarkoordinaten des Punktes P (Fig. 9). Durch Addition der interferierenden Teilwellen 1 und 2, wie im Falle des elektrischen Dipols näher ausgeführt, erhält man die Richtcharakteristiken des magnetischen Dipols und der elektrischen Quadrupole. Da in dieser Arbeit nur die relative Richtungsver-

teilung der Emission betrachtet wird, können wir die Konstante B und die entsprechenden Konstanten bei den höheren Multipolen der Einfachheit halber gleich 1 setzen. Mit $\frac{4\pi nd \cos \vartheta}{\lambda} - \delta_\perp = \Theta_\perp$ und $\frac{4\pi nd \cos \vartheta}{\lambda} - \delta_\parallel = \Theta_\parallel$ erhält man im Fall regelloser Verteilung der Oszillatoren folgende Ausdrücke für die Richtcharakteristiken:

Elektrischer Dipol

$$P_{E\perp} = 1 + \varrho_\perp^2 + 2\varrho_\perp \cos \Theta_\perp \qquad \text{(D20)}$$

$$P_{E\parallel} = 1 + \varrho_\parallel^2 + 2\varrho_\parallel \cos 2\vartheta \cos \Theta_\parallel \qquad \text{(D21)}$$

Magnetischer Dipol

$$P_{M\perp} = 1 + \varrho_\perp^2 - 2\varrho_\perp \cos 2\vartheta \cos \Theta_\perp \qquad \text{(D22)}$$

$$P_{M\parallel} = 1 + \varrho_\parallel^2 - 2\varrho_\parallel \cos \Theta_\parallel \qquad \text{(D23)}$$

Elektrischer Längsquadrupol

$$P_{Lq\perp} = 1 + \varrho_\perp^2 - 2\varrho_\perp \cos 2\vartheta \cos \Theta_\perp \qquad \text{(D24)}$$

$$P_{Lq\parallel} = 1 + \varrho_\parallel^2 - 2\varrho_\parallel \cos 4\vartheta \cos \Theta_\parallel \qquad \text{(D25)}$$

Elektrischer Querquadrupol

$$P_{Qq\perp} = 1 + \varrho_\perp^2 - 2\varrho_\perp \cos 2\vartheta \cos \Theta_\perp \qquad \text{(D26)}$$

$$P_{Qq\parallel} = 1 + \varrho_\parallel^2 - 2\varrho_\parallel \left(\tfrac{5}{8} + \tfrac{3}{8} \cos 4\vartheta\right) \cos \Theta_\parallel \qquad \text{(D27)}$$

Durch Vergleich von (D20), (D22), (D24) und (D26) erkennt man, daß die Richtcharakteristiken bei Polarisation senkrecht zur Einfallsebene für den magnetischen Dipol und für die elektrischen Quadrupole gleich sind, aber wesentlich verschieden von der des elektrischen Dipols. Dagegen unterscheiden sich die Richtcharakteristiken bei Polarisation in der Einfallsebene in allen betrachteten Fällen. Dies wird besonders deutlich, wenn man in den obigen Gleichungen (D20) bis (D27) $\Theta_\perp$ und $\Theta_\parallel$ gleich 0 bzw. gleich π setzt. Die Funktionen P nehmen dann ihre Maximal- bzw. Minimalwerte an, und man erhält so jeweils

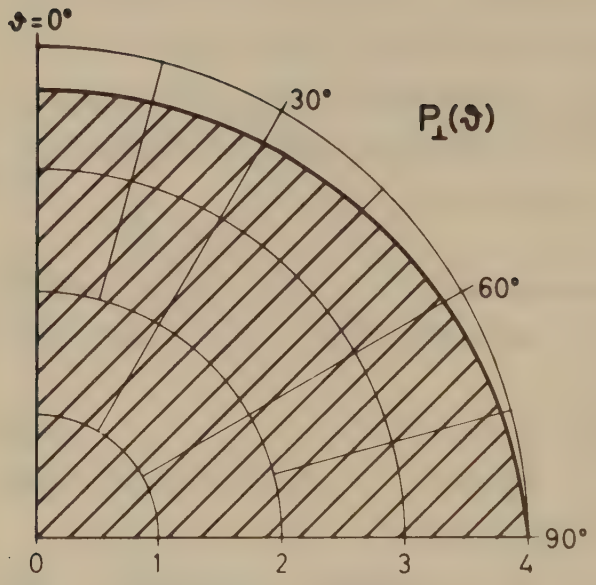


Fig. 10a Elektrischer Dipol ⊥

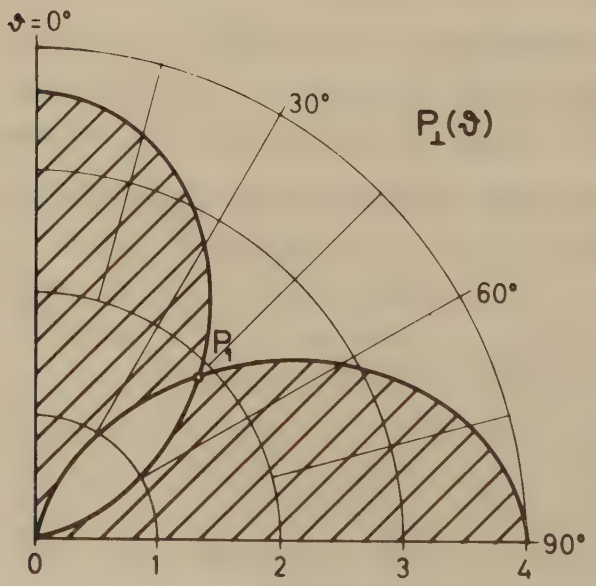


Fig. 10b Magnetischer Dipol und elektrische Quadrupole ⊥

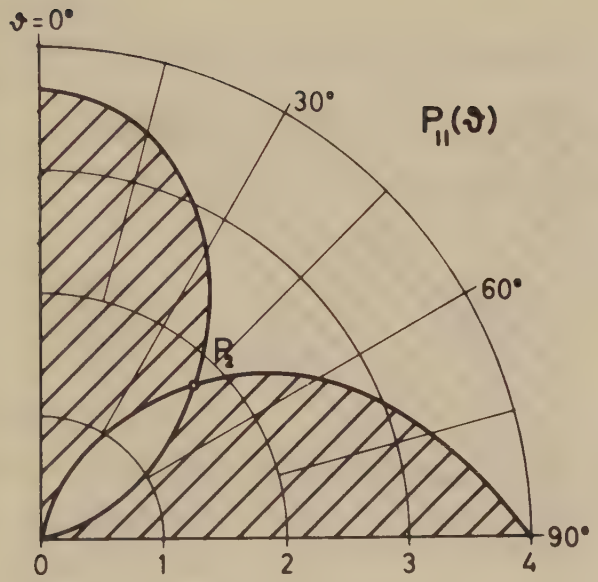


Fig. 10c Elektrischer Dipol ||

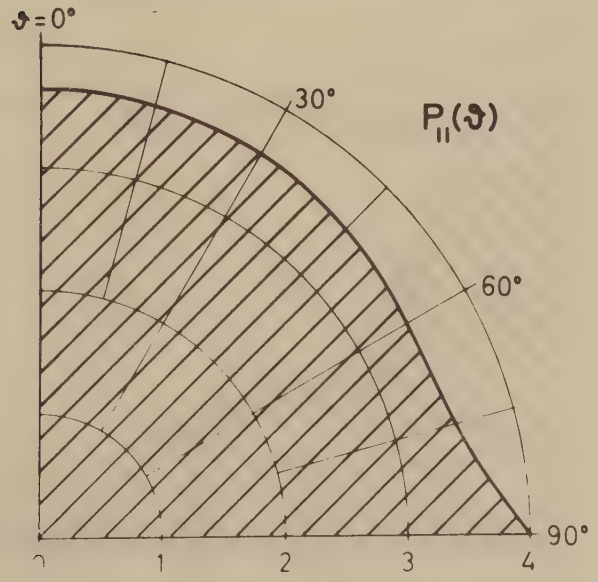


Fig. 10d Magnetischer Dipol ||

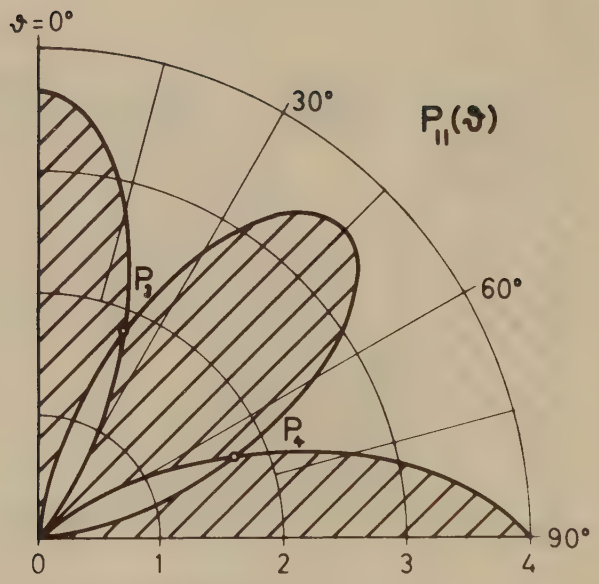


Fig. 10e Elektrischer Längsquadrupol ||

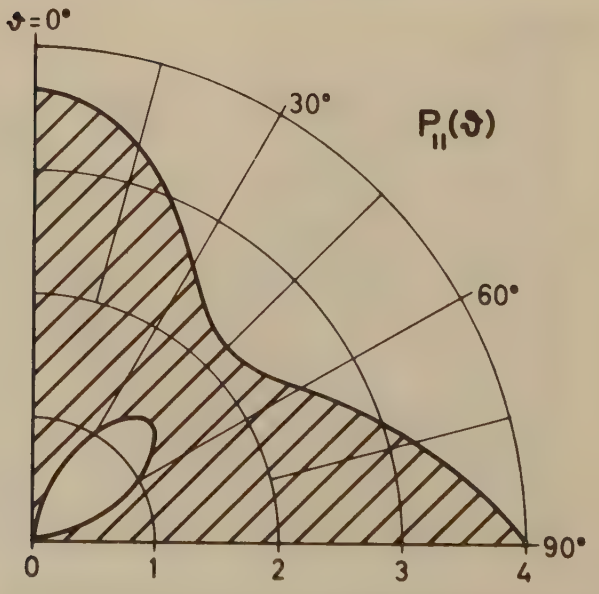


Fig. 10f Elektrischer Querquadrupol ||

Fig. 10a-f:

Grenzkurven

Wertebereich für die verschiedenen Funktionen P schraffiert

P_1 bis P_4: Diese Punkte haben alle entsprechenden Richtcharakteristiken gemeinsam, unabhängig vom Abstand d.

Fig. 11a-f:

Gerechnete Richtcharakteristiken verschiedener Multipole

——— : n.d = 420 nm

– – – : n.d = 878 nm

Punkte P_1 bis P_4 wie in Fig. 10

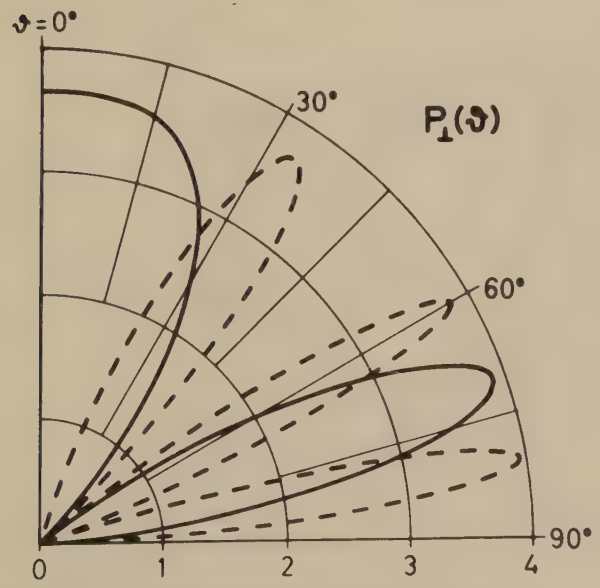


Fig. 11a Elektrischer Dipol ⊥

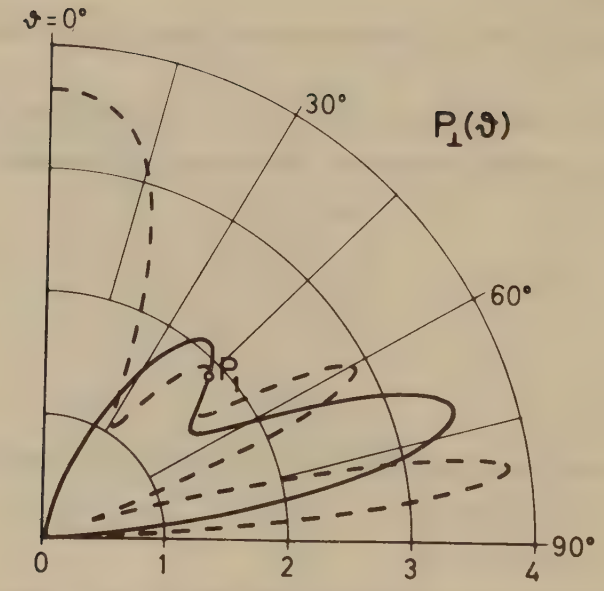


Fig. 11b Magnetischer Dipol ⊥

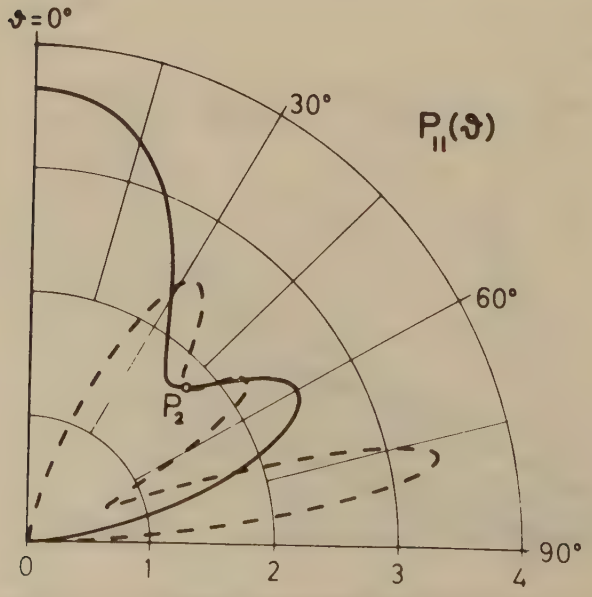


Fig. 11c Elektrischer Dipol ∥

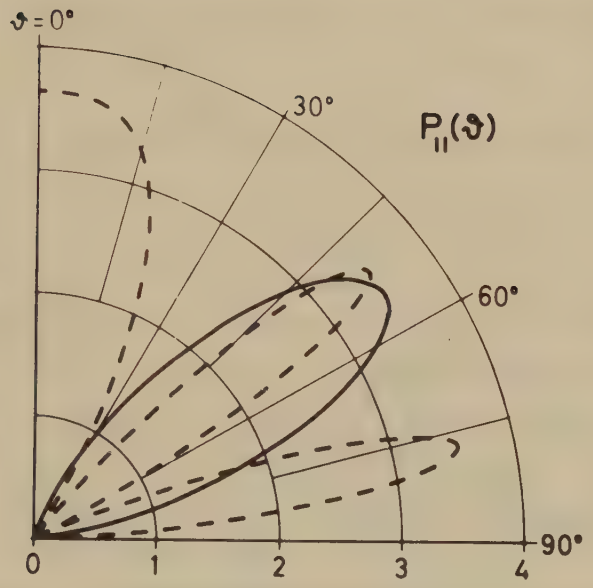


Fig. 11d Magnetischer Dipol ||

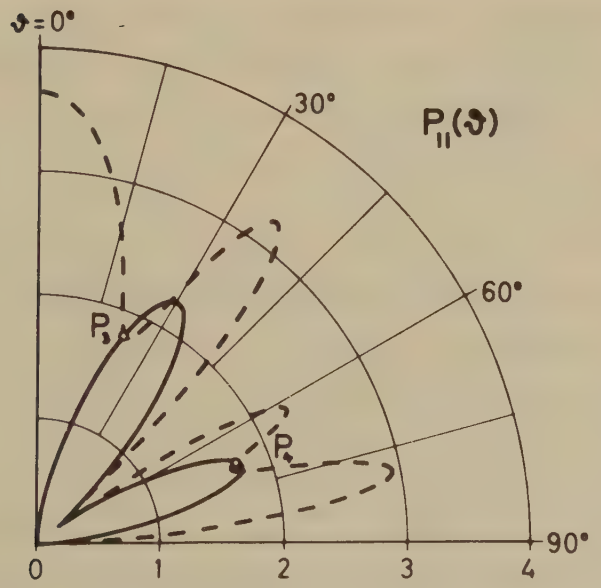


Fig. 11e Elektrischer Längsquadrupol ||

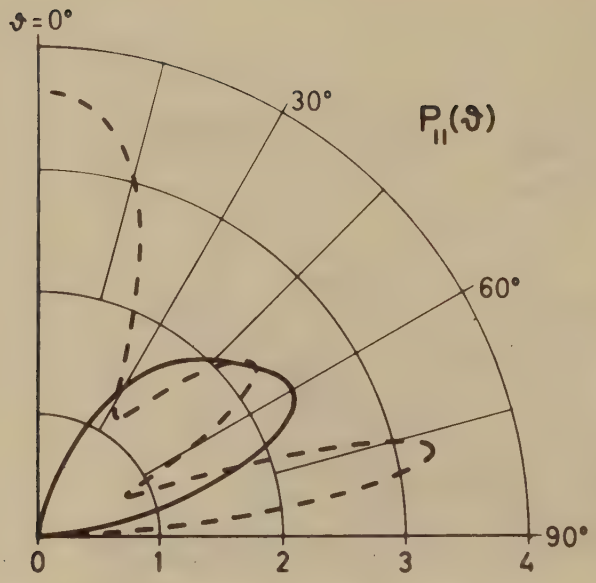
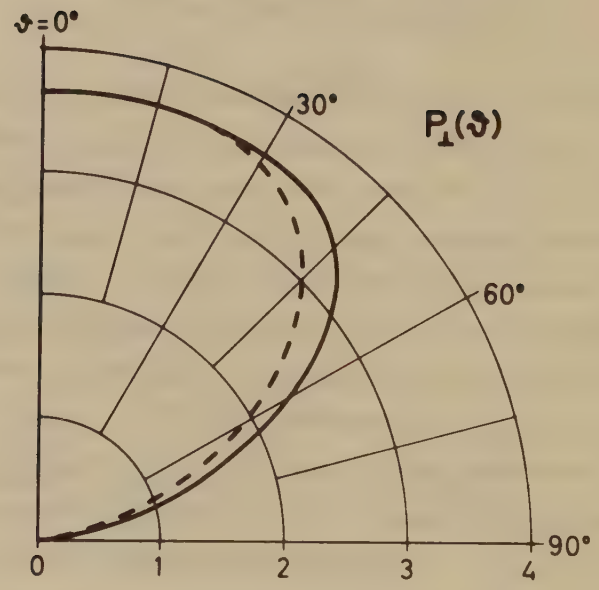


Fig. 11f Elektrischer Querquadrupol ||

zwei Grenzkurven, die das Gebiet abgrenzen, in dem sich die Intensitätswerte für alle Abstände d der Farbstoffschicht vom Spiegel befinden (Fig. 10a-f). Die Gebiete für die Intensitätswerte sind schraffiert. Es fällt auf, daß in den Fig. 10b und c (elektrischer Dipol $P_{\parallel}$ und magnetischer Dipol $P_{\perp}$) bei $\vartheta = 45^{\circ}$ und in Fig. 10e (elektrischer Längsquadrupol $P_{\parallel}$) bei $22{,}5^{\circ}$ und $67{,}5^{\circ}$ die Intensitätswerte unabhängig vom Abstand der Strahler vom Spiegel sind. Um den Unterschied der Richtcharakteristiken im Fall der betrachteten Multipole deutlich zu machen, sind in Fig. 11a-f Richtcharakteristiken der betrachteten Multipole für die Abstände nd = 420 nm (= 0, 69 λ) und nd = 878 nm (= 1,44 λ) bei einer Wellenlänge von 612 nm dargestellt. Man sieht, daß sich die Kurven bei den vorhin erwähnten ausgezeichneten Winkeln schneiden.

E. Die Lumineszenz eines Europiumchelates bei der Wellenlänge 612 nm

Fig. 12a-n zeigen die gemessenen (ausgezogen) und die nach (D20) und (D21) berechneten (gestrichelt) Richtcharakteristiken für die unter den Zeichnungen angegebenen Anordnungen der Doppelschicht des Europiumchelats (Farbstoff A, siehe Anhang 1). Bei der Berechnung wurde von der Annahme ausgegangen, daß es sich um einen elektrischen Dipolstrahler handelt. Da die Fluoreszenzintensität während einer Messung über den gesamten Winkelbereich von 90° um bis zu 20 % nachläßt (Zerstörung des Farbstoffes durch das Anregungslicht), wurden die Richtcharakteristiken doppelt gemessen in folgender Reihenfolge: 1) Polarisation senkrecht zur Einfallsebene von $\vartheta = 90^{\circ}$ nach $\vartheta = 0^{\circ}$, 2) Polarisation in der Einfallsebene von 0° nach 90°, 3) Polarisation in der Einfallsebene von 90° nach 0°, 4) Polarisation senkrecht zur Einfallsebene von 0° nach 90°. Sodann wurden die gemessenen Kurven der Intensität nach ausgemessen und die erhaltenen Werte paarweise gemittelt. Dieses Verfahren wäre exakt richtig, wenn das Nachlassen der Fluoreszenzintensität linear erfolgte, die Abweichungen hiervon sind jedoch so gering, daß man den dadurch entstehenden Fehler vernachlässigen kann. In dieser Art wurde bei allen in dieser Arbeit gezeigten Messungen verfahren. Soweit nicht anders vermerkt, wurde das jeweils höchste Maximum der Kurven in der Polarisationsrichtung senkrecht zur Einfallsebene auf das entsprechende Maximum der theoretischen Kurve normiert. Die Breite des Spaltbildes



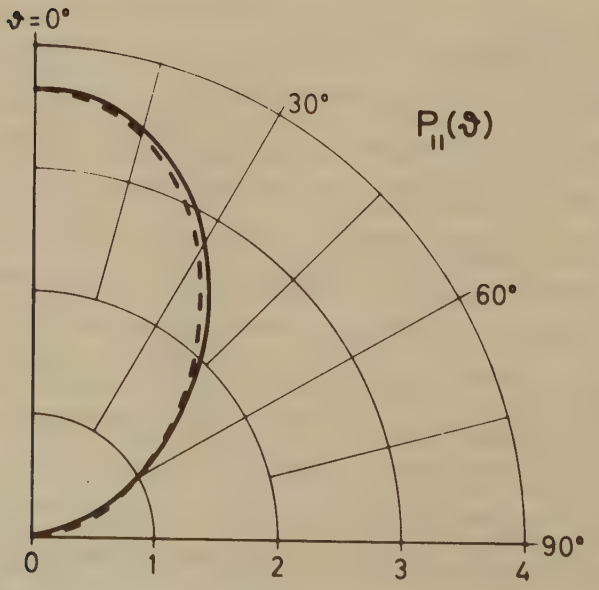


Fig. 12a Au / 28 C_{20} / 2A /20 C_{20} / 1,522

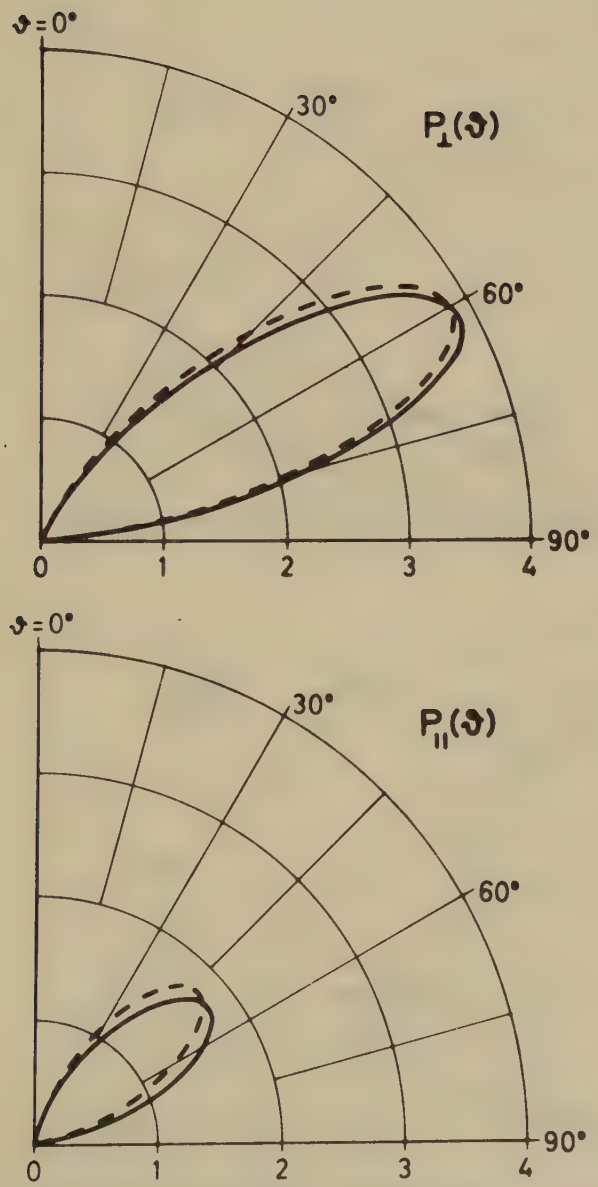


Fig. 112b Au / 66 C_{20} / 2A / 20 C_{20} / 1,522

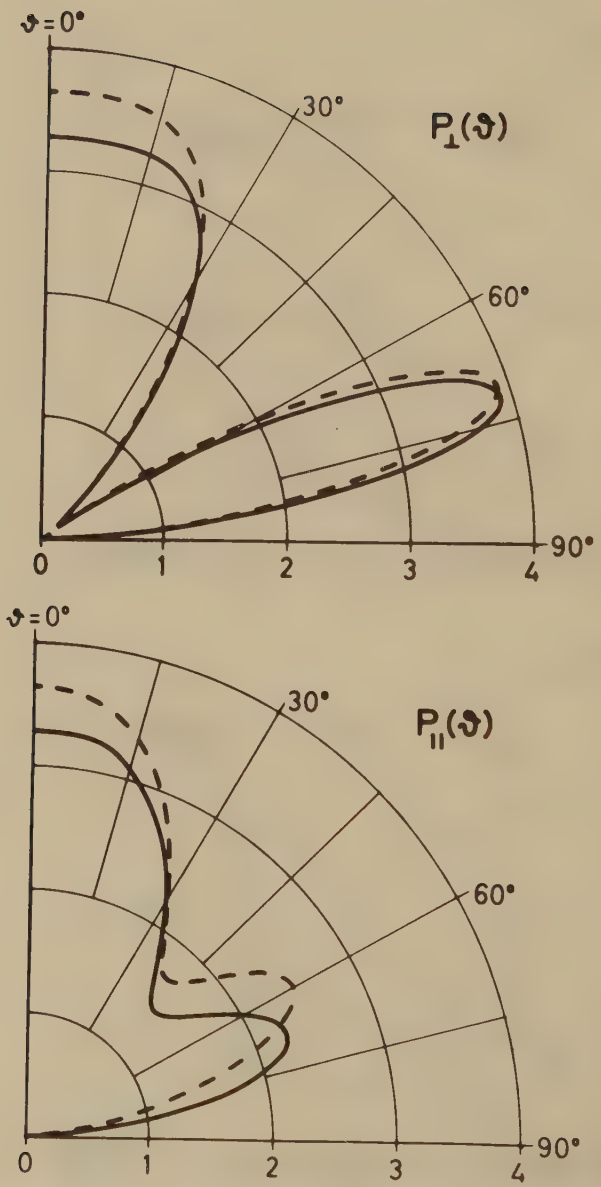


Fig. 12c Au / 104 C_{20} / 2A / 20 C_{20} / 1,522

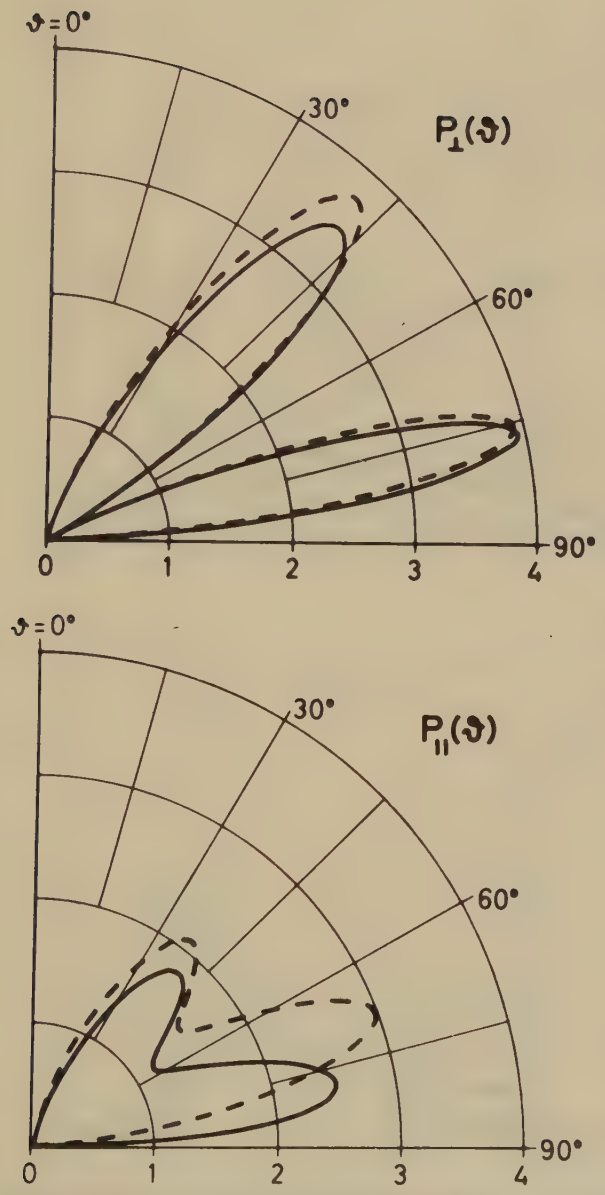
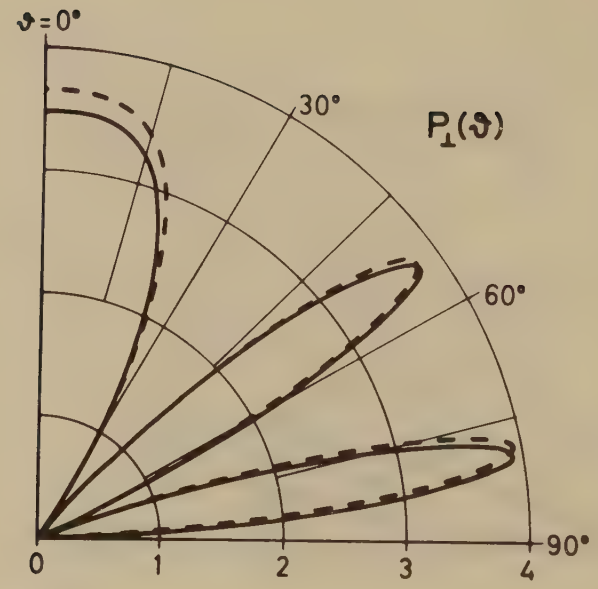


Fig. 12d Au / 142 C_{20} / 2A / 20 C_{20} / 1,522



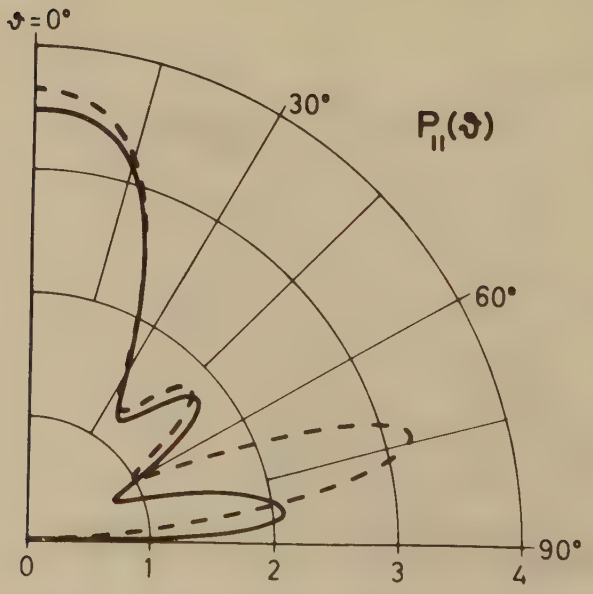


Fig. 12e Au / 180 C_{20} / 2A / 20 C_{20} / 1,522

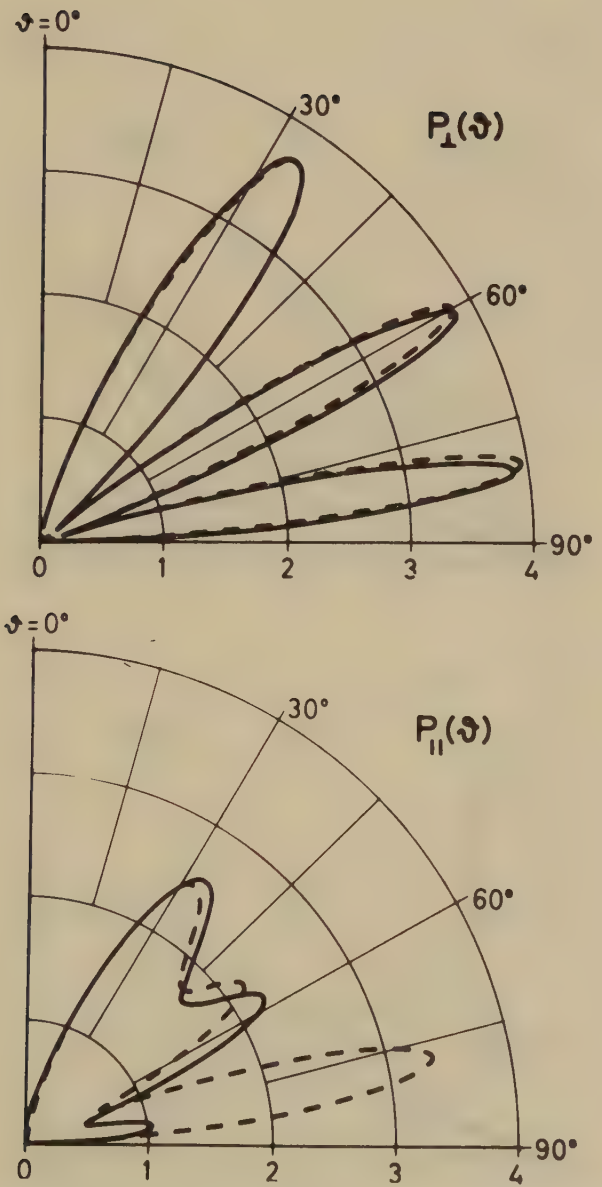


Fig. 12f Au / 218 C_{20} / 2A / 20 C_{20} / 1,522

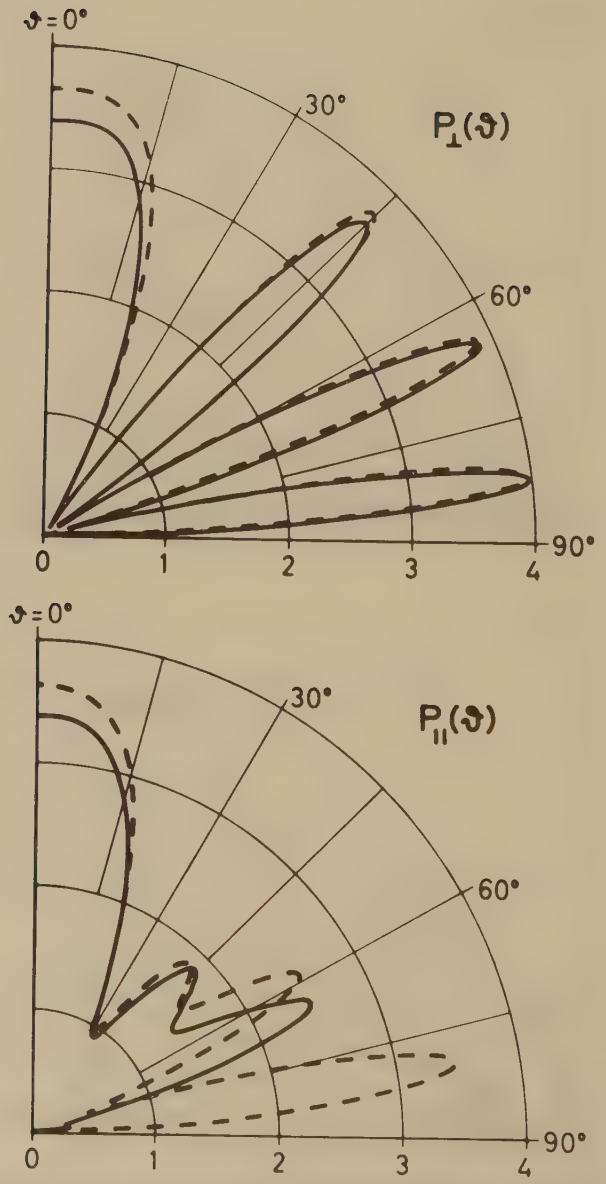
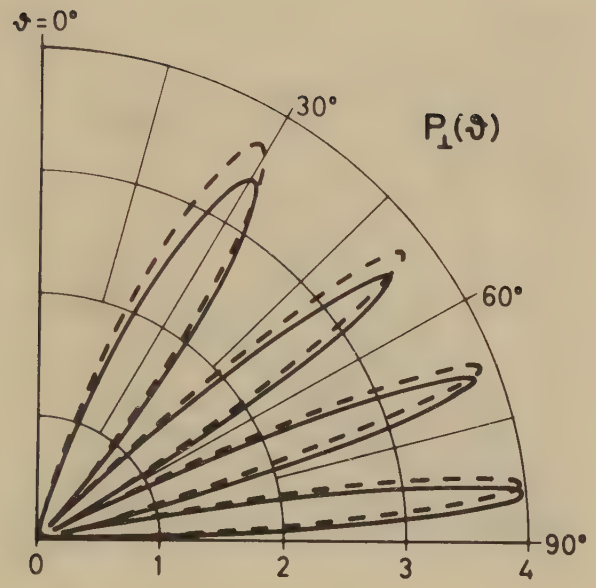


Fig. 12g Au / 256 C_{20} / 2A / 20 C_{20} / 1,522



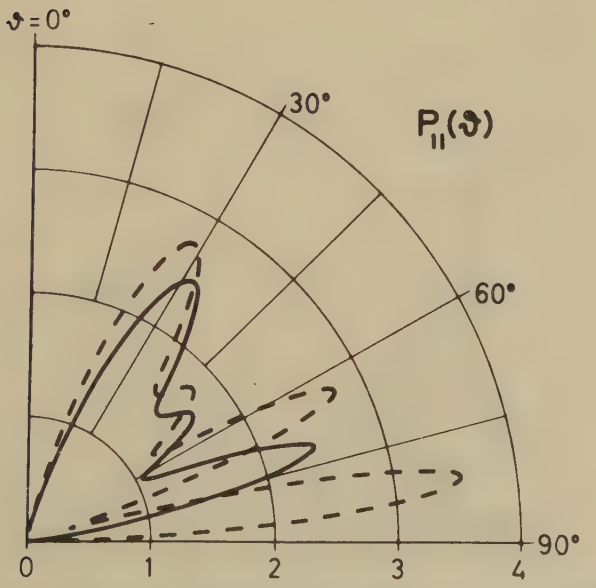
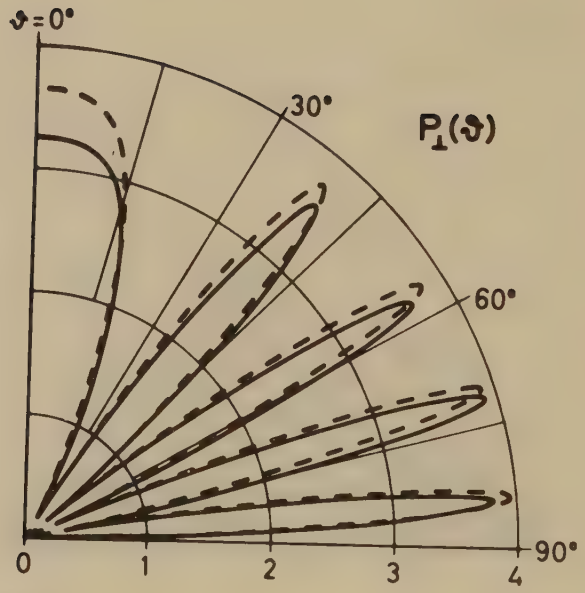


Fig. 12h Au / 294 C_{20} / 2A / 20 C_{20} / 1,522



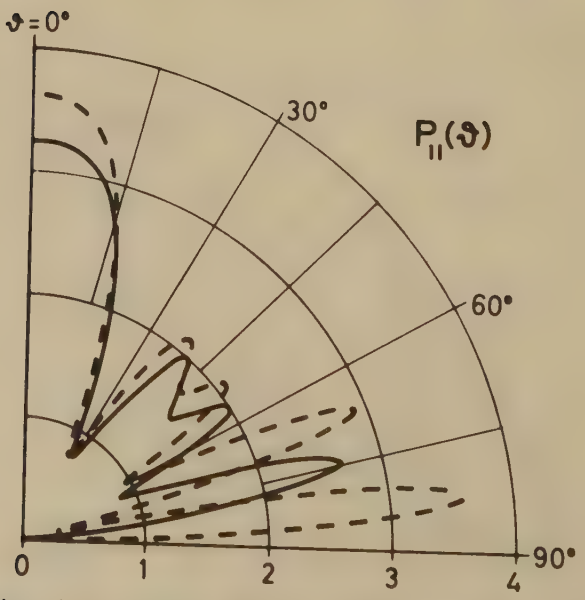


Fig. 12i Au / 332 C_{20} / 2A / 20 C_{20} / 1.522

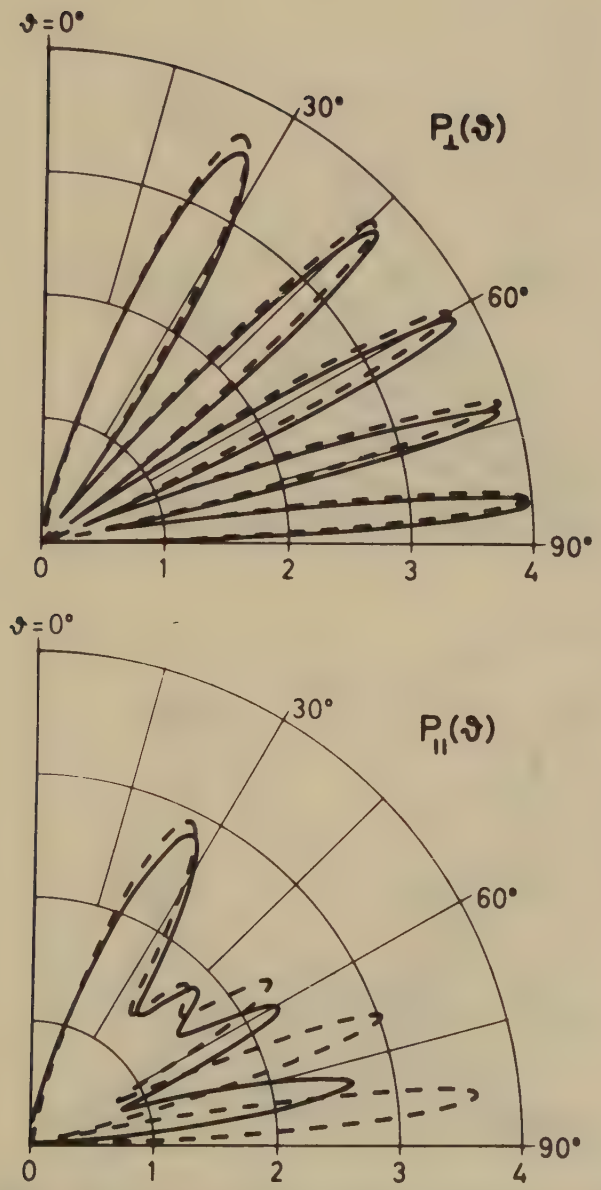


Fig. 12k Au / 370 C_{20} / 2A / 20 C_{20} / 1,522

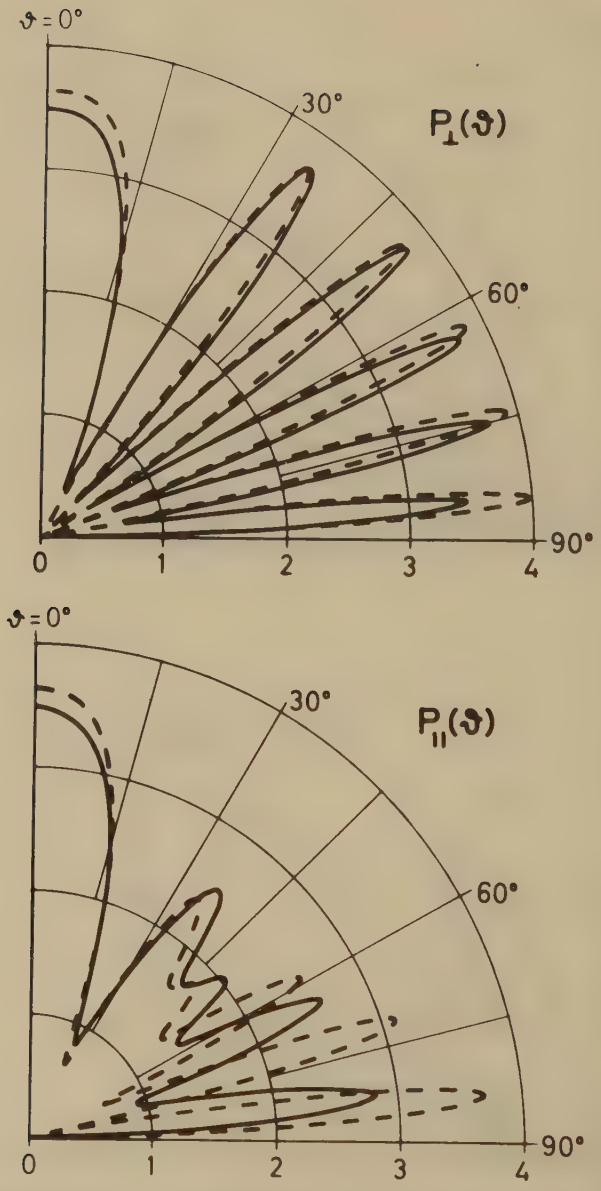


Fig. 121 Au / 408 C_{20} / 2A / 20 C_{20} / 1,522

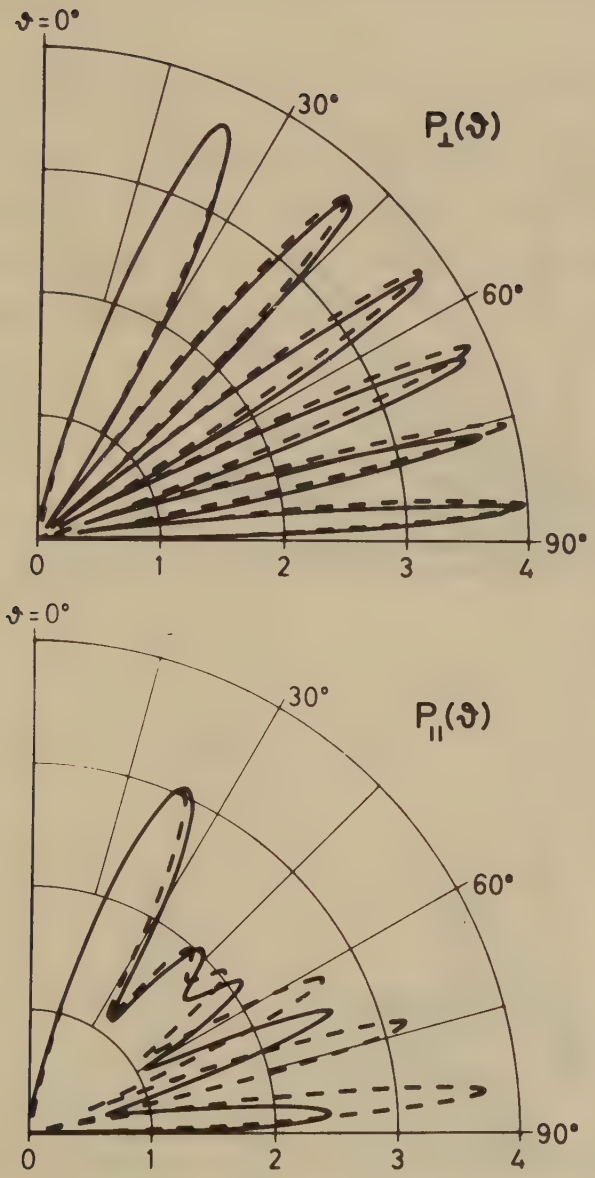


Fig. 12m Au / 446 C_{20} / 2A / 20 C_{20} / 1,522

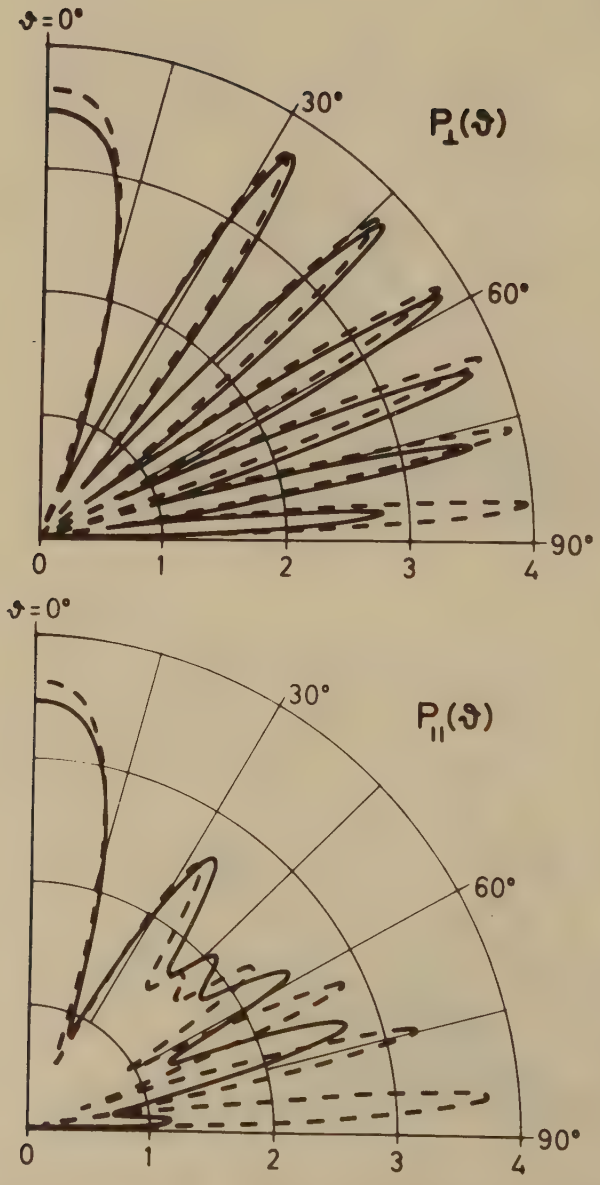


Fig. 12n Au / 484 C_{20} / 2A / 20 C_{20} / 1,522

Fig. 12a-n:

Richtcharakteristiken der Lumineszenz des Farbstoffes A bei 612 nm

betrug im allgemeinen 1 mm, der Öffnungswinkel im Meßstrahlengang war kleiner als 2°. In der Polarisationsrichtung senkrecht zur Einfallsebene zeigt sich beim Vergleich der gemessenen und der gerechneten Kurven eine sehr gute Übereinstimmung, das bedeutet, daß es sich bei diesem Anteil um elektrische Dipolstrahlung handelt.

F. Berücksichtigung der Grenzfläche zwischen Schichten und Immersionsmittel, Doppelbrechung der Schichten

1) Berechnung der Richtcharakteristiken unter Berücksichtigung der zweiten Grenzfläche

Ein Vergleich der gemessenen und berechneten Richtcharakteristiken in Fig. 12 in der Polarisationsrichtung in der Einfallsebene zeigt eine mit wachsendem Winkel ϑ sich verschlechternde Übereinstimmung, und zwar zeigen die gemessenen Kurven bei großen Winkeln ϑ im Vergleich zu der Rechnung in Kapitel D1 zu niedrige Intensitäten, und die Maxima erscheinen bei größeren Winkeln ϑ als erwartet. Im Fall hoher Schichtzahlen verschwinden die Maxima sogar bei großen Winkeln ϑ völlig. Dies läßt vermuten, daß die bisher nicht berücksichtigte Doppelbrechung der Arachidatschichten die Ursache für die Abweichungen ist. Nach BLODGETT und LANGMUIR[13] sind Stearatschichten einachsig positiv doppelbrechend mit der optischen Achse senkrecht zur Schichtebene. Das heißt, für in der Einfallsebene polarisiertes Licht nimmt der Brechungsindex mit wachsenden Winkeln ϑ zu. Den größten Wert erreicht er bei $\vartheta = 90^{\circ}$, man nennt ihn hier den außerordentlichen Brechungsindex. BLODGETT und LANGMUIR[13] geben für die ordentliche Brechzahl von Stearatschichten 1,491 und für die außerordentliche 1,551 an. Infolge der Doppelbrechung ist es nicht möglich, eine Übereinstimmung der Brechzahlen von

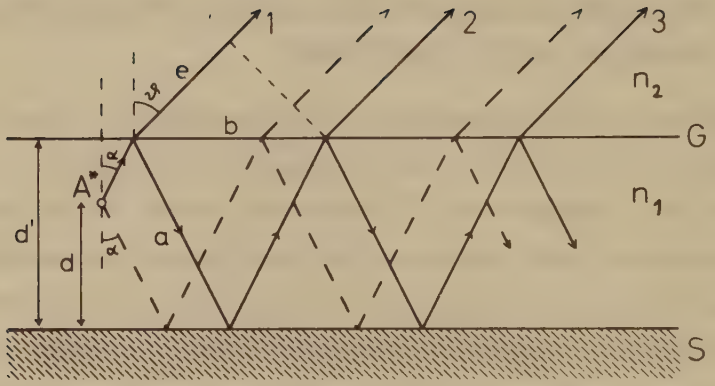


Fig. 13:
Mehrfachreflexion an der zweiten Grenzfläche
Erläuterung im Text.

Schicht und Immersionsmittel für alle Winkel ϑ zu erreichen. Wenn man etwa die Brechzahl des Immersionsmittels so wählt, wie es in dieser Arbeit meistens geschieht, daß sie mit der ordentlichen Brechzahl übereinstimmt, hat man für alle Winkel $\vartheta \neq 0$ die Grenzfläche zwischen den Schichten und dem Immersionsmittel zu berüchsichtigen, an der Reflexion und Brechung auftritt.

Fig. 13 veranschaulicht die Verhältnisse im Einzelnen. Der von dem Molekül A* unter dem Winkel α zur Schichtennormalen ausgehende Strahl treffe auf die Grenzfläche G zwischen den Medien der Brechzahlen n_1 und n_2. Ein Teil

des Strahles wird an G unter dem Winkel ϑ in das Medium der Brechzahl n_2 gebrochen (Strahl 1), der an G reflektierte Anteil legt den Weg a zum Spiegel S zurück, wird dort wieder reflektiert, legt nochmals a zurück und tritt zum Teil durch G (Strahl 2), ein Anteil wird wieder reflektiert, und so fort. Es wären dann die Feldstärken der Strahlen 1, 2, 3 etc. zu summieren und die Lichtintensitäten auszurechnen. Um jedoch mit ebenen Wellen rechnen zu können und dadurch die Rechnung zu vereinfachen, wenden wir das optische Reziprozitätstheorem an, welches besagt, daß nach Vertauschung von Sender und Empfänger das Signal im Empfänger unverändert ist. Wir lassen also eine von einem weit in Richtung ϑ entfernt liegenden Strahler P ausgehende ebene Welle auf die Grenzfläche G auftreffen und berechnen die Feldstärke, die am Ort des Moleküls A* entsteht. Die einfallende ebene Welle wird beschrieben durch

$$E_P = E_o \, e^{i\omega t} \quad , \qquad (F1)$$

wobei E_o die Amplitude und ω die Kreisfrequenz sind. Die Feldstärke des "umgedrehten" Teilstrahles 1 im Punkte A* ist dann gegeben durch:

$$E_1 = d_{21} \, E_P = d_{21} \, E_o \, e^{i\omega t} \quad , \qquad (F2)$$

wobei d_{21} der Durchlässigkeitsfaktor von G von n_2 nach n_1 ist. Die zweite Teilwelle, die dem umgekehrten Strahl 2 entspricht, durchläuft im Vergleich zur ersten Teilwelle zusätzlich den Weg 2a, erleidet am Spiegel S einen Phasensprung δ und spart den Weg e, die Feldstärke im Punkt A* ist gegeben durch:

$$E_2 = d_{21}\, \varrho r\, E_o\, e^{i(\omega t + \delta - 2an_1 + en_2)}$$
$$= d_{21}\, \varrho r\, E_o\, e^{i(\omega t - \Delta)} \qquad (F3)$$

mit $\Delta = 2an_1 - en_2 - \delta$ (nur für die Polarisationsrichtung senkrecht zur Einfallsebene, bei Polarisation in der Einfallsebene sind die Verhältnisse etwas anders, s. Anhang 3). ϱ bzw. δ sind Reflexionsfaktor bzw. Phasensprung am Spiegel, r ist der Reflexionsfaktor an der Grenzfläche G auf der Seite des Mediums n_1. Die Bedeutung der Größen a und e geht aus Fig. 13 hervor. Die dritte Teilwelle liefert den Feldanteil

$$E_3 = d_{21} \varrho^2 r^2\, E_o\, e^{i(\omega t - 2\Delta)} \quad , \qquad (F4)$$

und so weiter. Der Anteil der n+1ten Teilwelle lautet dann

$$E_{n+1} = E_P\, d_{21}\, \varrho^n r^n\, e^{-in\Delta} \qquad (F5)$$

Die Gesamtfeldstärke E' aus der Richtung α im Punkte A* ist die Summe aller Teilwellen:

$$E' = \sum_{n=o}^{\infty} E_P d_{21} \varrho^n r^n\, e^{-in\Delta} \quad , \qquad (F6)$$

daraus folgt:

$$E' = E_p d_{21} \frac{1}{1 - \varrho r\, e^{-i\Delta}} \qquad (F7)$$

Nun sind noch die Wellen zu berücksichtigen, die aus der Richtung des Spiegels S unter dem Winkel α auf das Molekül A* treffen (in Fig. 13 gestrichelt gezeichnet), ihr Feld E'' in A* berechnet sich in ähnlicher Weise wie E', es ist

$$E'' = E_P\, d_{21}\, \frac{e^{-i\Theta}}{1 - \varrho r\, e^{-i\Delta}} \quad , \qquad (F8)$$

wobei $\Theta = 2\pi n_1 d \cos \alpha / \lambda - \delta$ ist (Kapitel D2). Die Gesamtfeldstärke E im Punkte A* beträgt dann

$$E = E' + E'' = E_P \, d_{21} \, \frac{1 + \varrho \, e^{-\theta}}{1 - \varrho r \, e^{-\Delta}} \qquad (F\ 9)$$

Das Verhältnis der Intensitäten auf beiden Seiten der Grenzfläche G ist dann

$$\frac{I}{I_P} = \frac{n_1 E^2}{n_2 E_P^2} = \frac{n_1}{n_2} \frac{d_{21}^2 \, (1+\varrho \, e^{-i\theta})(1+\varrho \, e^{i\theta})}{(1-\varrho r \, e^{-i\Delta})(1-\varrho r \, e^{i\Delta})}$$

$$= \frac{n_1}{n_2} \frac{d_{21}^2 (1+\varrho^2+2\,\varrho \cos\theta)}{1+\varrho^2 r^2 - 2\varrho r \cos\Delta}$$

$$= \frac{n_1}{n_2} \frac{d_{21} \, P_E(\alpha)}{1 + \varrho^2 r^2 - 2\varrho r \cos\Delta} \quad , \qquad (F10)$$

wobei $P_E(\alpha)$ in der nicht reziproken Betrachtungsweise die Richtcharakteristik der Weitwinkelinterferenz eines in alle Richtungen α gleich stark emittierenden Strahlers ist (Gl. D18). Der Umrechnungsfaktor für die Brechungen und Reflexionen an der Grenzfläche G lautet also

$$V = \frac{d_{21}^2 \, n_1/n_2}{1 + \varrho^2 r^2 - 2 \, r \cos\Delta} \quad . \qquad (F11)$$

Wie sich ϱ, r, d_{21} und Δ bei den verschiedenen Polarisationsrichtungen berechnen, wird im Anhang 3 gezeigt.

2) Bestimmung der ordentlichen Brechzahl der CdC_{20}-Schichten

Die im vorigen Abschnitt angestellten Betrachtungen gestatten eine recht genaue Bestimmung der ordentlichen und der außerordentlichen Brechzahl der CdC_{20}- Schichten. Zur Bestimmung der ordentlichen Brechzahl n_o wurde zunächst die Richtcharakteristik der Lumineszenz des Europiumfarbstoffes A bei 612 nm und einer festen Anzahl von Abstands- und Deckschichten berechnet, und zwar in der Polarisationsrichtung senkrecht zur Einfallsebene. Es zeigte sich dabei, daß man für $n_o = n_i$, unabhängig von der Größe der Brechzahlen n_o und n_i, praktisch die gleiche Richtcharakteristik zu erwarten hat; eine Änderung beider Brechzahlen um 0,01 hätte nur eine Verschiebung der Lage der Maxima von höchstens 8' zur Folge. Für 180 Abstandschichten ergibt sich unter dieser Annahme $n_o = n_i$ das letzte Maximum, dessen Lage am empfindlichsten von der Differenz $n_o - n_i$ abhängt, am Winkel $\vartheta = 88^o$. Nimmt man jedoch $n_i = n_o + 0{,}01$ an, so erhält man das Maximum bei 86^o. Es wurden Probengläschen der beschriebenen Art in Immersionsmitteln, deren Brechzahlen in der Nähe des vermuteten Wertes von n_o lagen, gemessen ($n_o = 1{,}524$ bei DREXHAGE[15]), und zwar betrugen die Brechzahlen des Immersionsmittels 1,534, 1,522, 1,514 und 1,502. Die erhaltenen Kurven wurden mit den berechneten verglichen. Die Kurven, die mit den berechneten übereinstimmen, wären dann im Immersionsmittel $n_i = n_o$ gemessen. Die Kurven für drei verschiedene Anzahlen von Abstandschichten zeigt Fig. 14a-c. Die durchgezogenen Kurven sind die berechneten, die anderen die gemessenen in verschie-

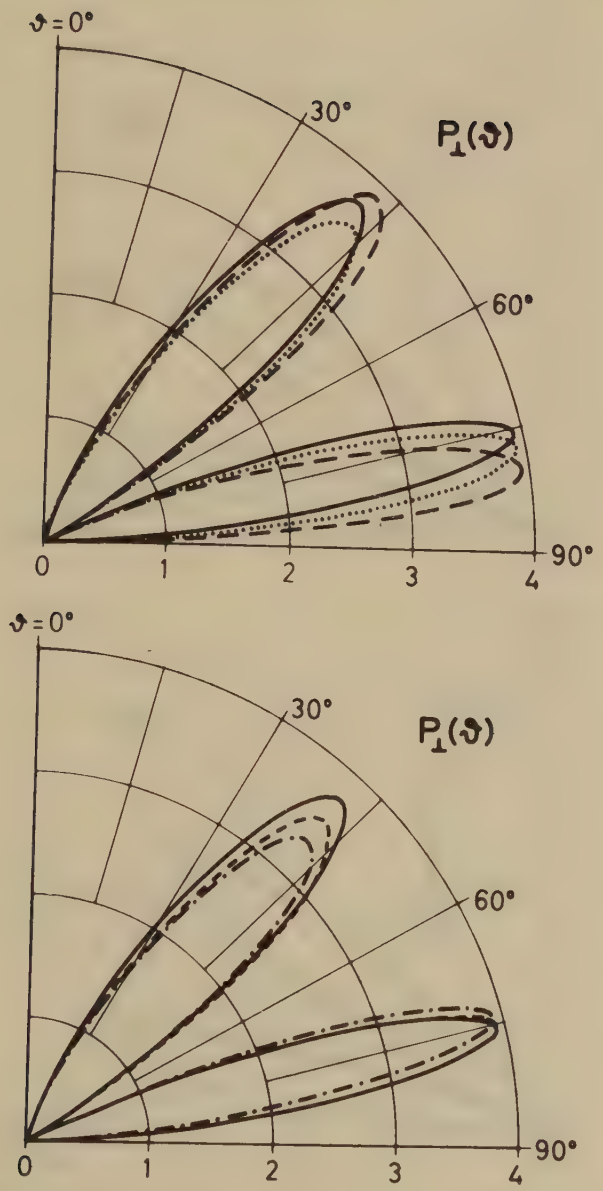


Fig. 14a: Au / 142 C_{20} / 2A / 20 C_{20} / n_i

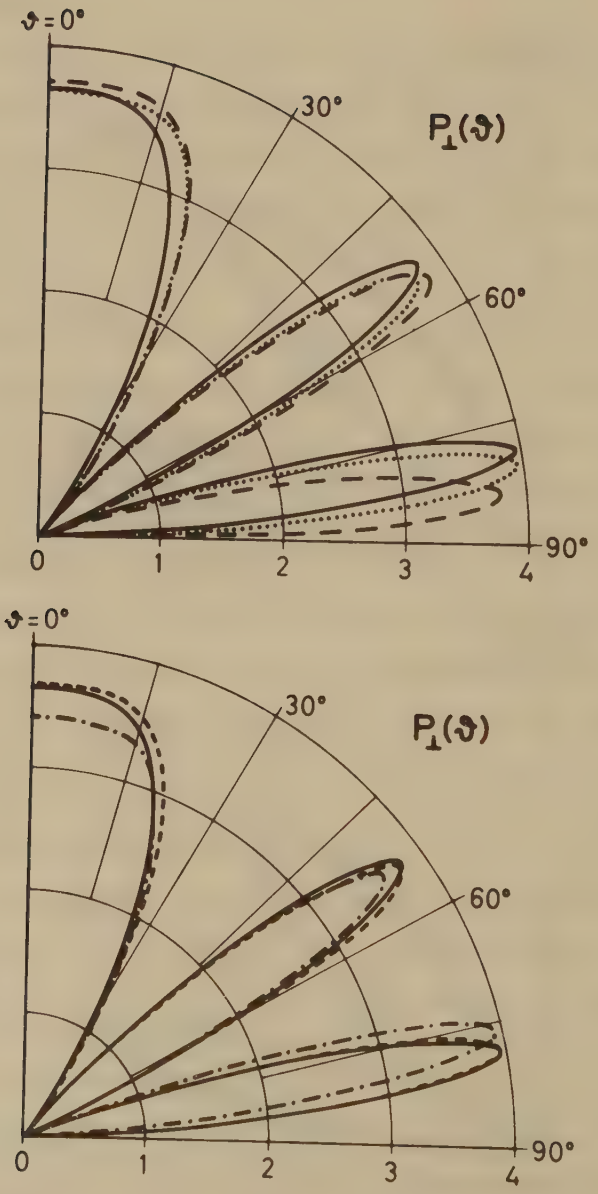


Fig. 14b: Au / 180 C_{20} / 2A / 20 C_{20} / n_i

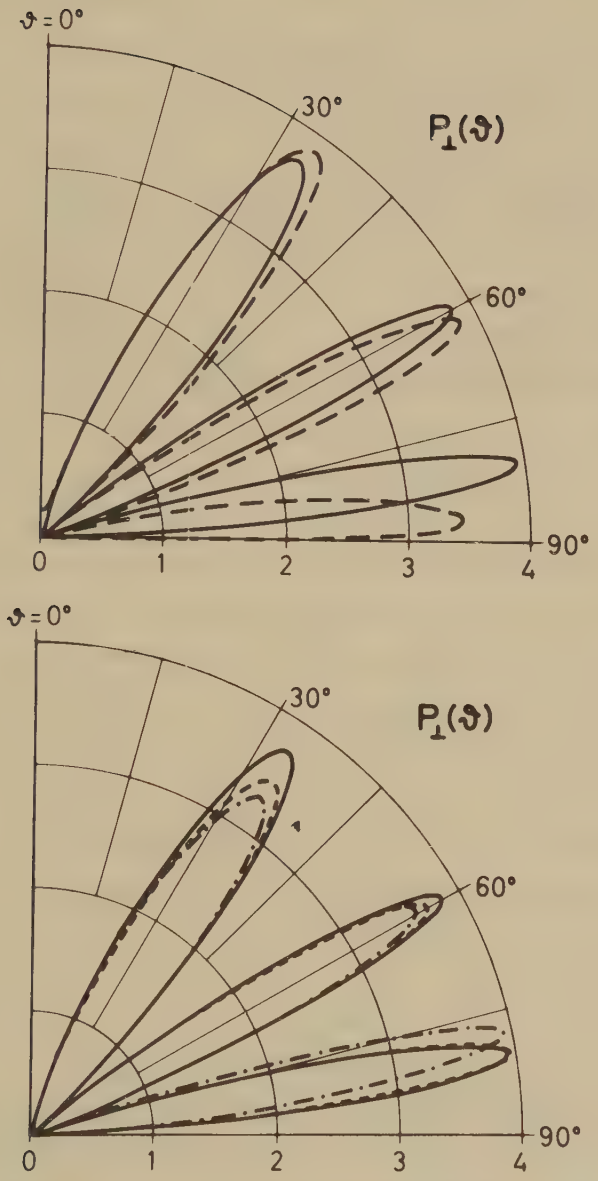


Fig. 14c: Au / 218 C_{20} / 2A / 20 C_{20} / n_i

Fig. 14a-c: Bestimmung von n_o

———— berechnet mit $n_i = n_o$

— — — $n_i = 1{,}504$
..... $n_i = 1{,}512$
– – – – $n_i = 1{,}522$
–·–·–· $n_i = 1{,}534$
} gemessen

denen Immersionsmitteln wie angegeben. Aus diesen und weiteren Messungen ergibt sich die Brechzahl $1{,}52 < n_o < 1{,}524$, fortan wird

$$n_o = 1{,}522$$

bei der Wellenlänge von 612 nm zugrundegelegt.

3) Bestimmung der außerordentlichen Brechzahl der CdC_{20}-Schichten

Zur Bestimmung der außerordentlichen Brechzahl wurde ähnlich verfahren wie bei der Bestimmung der ordentlichen Brechzahl. Man vergleicht im Immersionsmittel der Brechzahl $n_i = n_o$ gemessene Richtcharakteristiken mit solchen, die mit verschiedenen außerordentlichen Brechzahlen n_{ao} berechnet wurden (unter Berücksichtigung der Brechung und Reflexion an der Grenze Schicht - Immersionsmittel). Fig. 15a und b zeigen zwei Beispiele. Man sieht, daß die Höhe des Maximums bei großen Winkeln ϑ stark von der Brechzahl n_{ao} abhängt (nicht so sehr dagegen die Lage des Maximums). Ein anderer Weg zur Bestimmung von n_{ao} führt über Messungen in Immersionsmitteln mit Brechzahlen in der Nähe der vermuteten außerordentlichen Brechzahl. Hier ist nicht so sehr die Höhe, sondern die Lage des Maximums bei großen Winkeln ϑ stark von n_{ao} abhängig. Es wurden Richtcharakteristiken gemessen in Immersionsmitteln der Brechzahlen $n_i = 1{,}581$ und $1{,}595$. Den Vergleich mit den für $n_{ao} = n_i$ berechneten Kurven zeigt Fig. 16. Die Auswertung von Fig. 15 und 16 sowie weiteren derartigen Messungen ergibt $n_{ao} = 1{,}59 \pm 0{,}01$ bei $\lambda = 612$ nm.Es wird in Zukunft mit

$$n_{ao} = 1{,}59$$

gerechnet. Die gemessenen Richtcharakteristiken in der Einfallsebene aus Kapitel E (Fig. 12) werden nun in Fig. 17 a-n mit denen verglichen, die unter Berücksichtigung der Doppelbrechung und der Vorgänge an der zweiten Grenzfläche

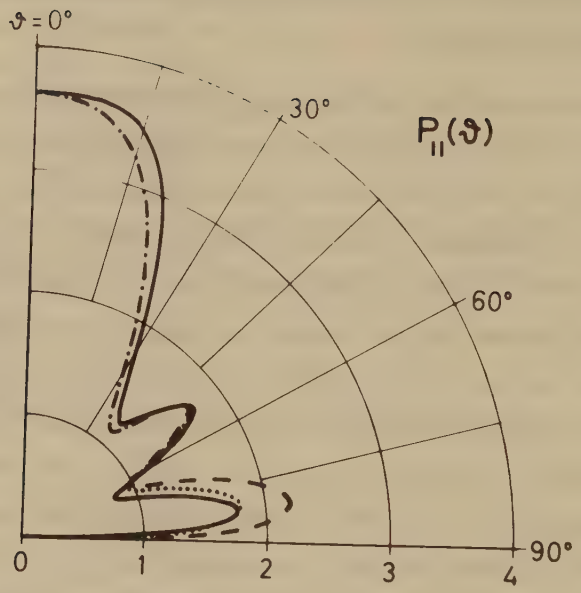


Fig. 15a : m = 180

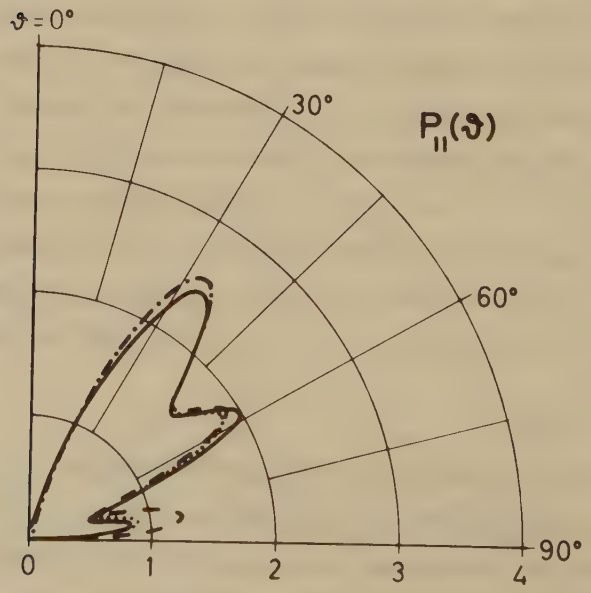


Fig. 15b : m = 218

Fig. 15:
Bestimmung von n_{ao}
Au / m C_{20} / 2 A / 40 C_{20} / 1,522
——— :gemessen
– – – – : berechnet mit n_{ao} = 1,58
..... : berechnet mit n_{ao} = 1,59

Fig. 16:
Bestimmung von n_{ao}
Au / 256 C_{20} / 2 A / 20 C_{20} / n_i wie angegeben
——— : gemessen
– – – – : berechnet mit $n_{ao} = n_i$

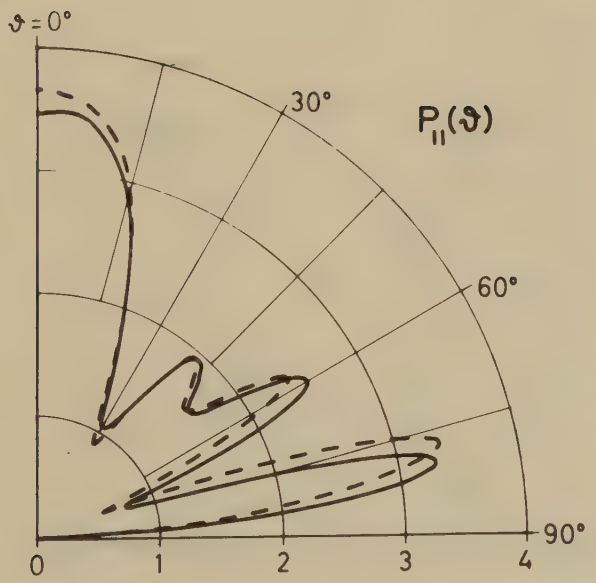


Fig. 16a : n_i = 1,581

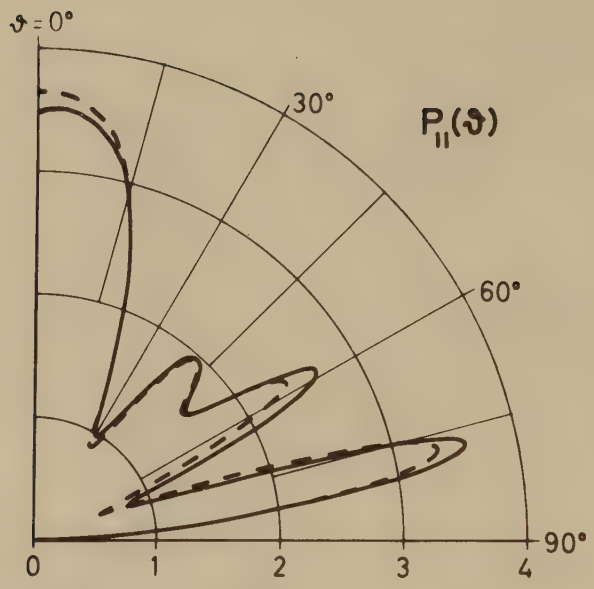


Fig. 16b : $n_i = 1{,}595$

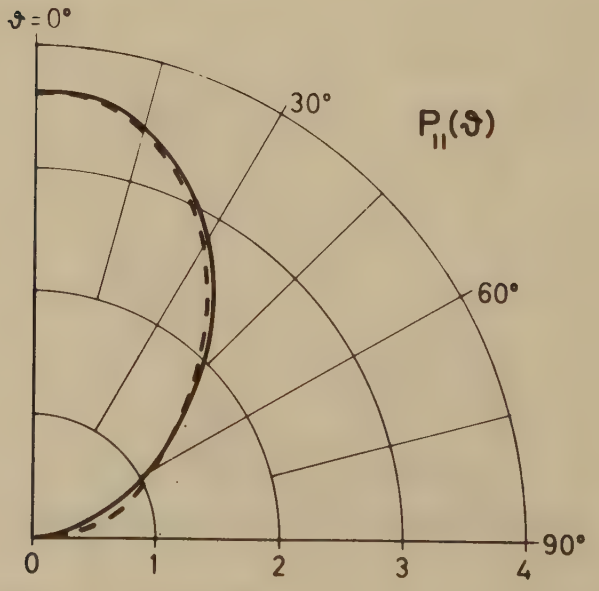


Fig. 17a : m = 28

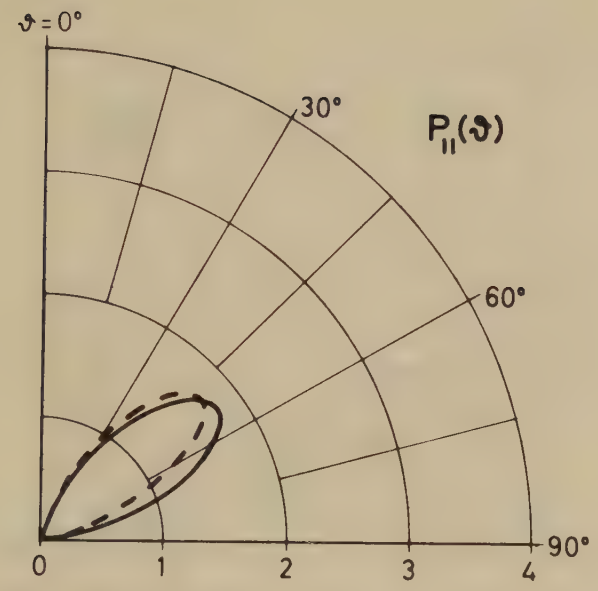


Fig. 17b : m = 66

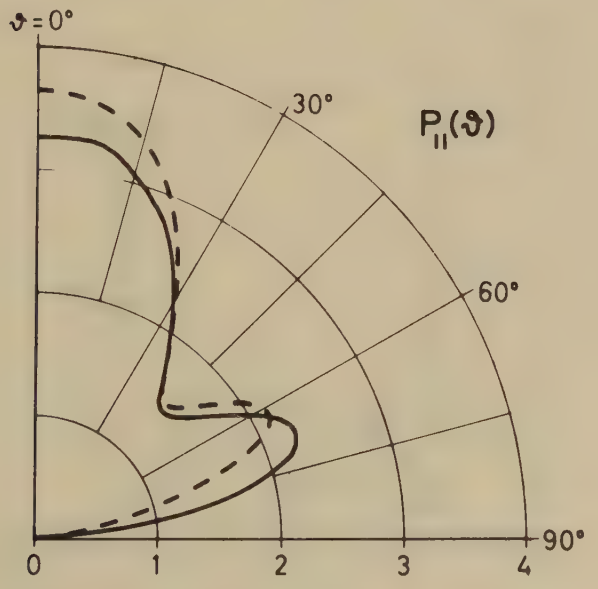


Fig. 17c : m = 104

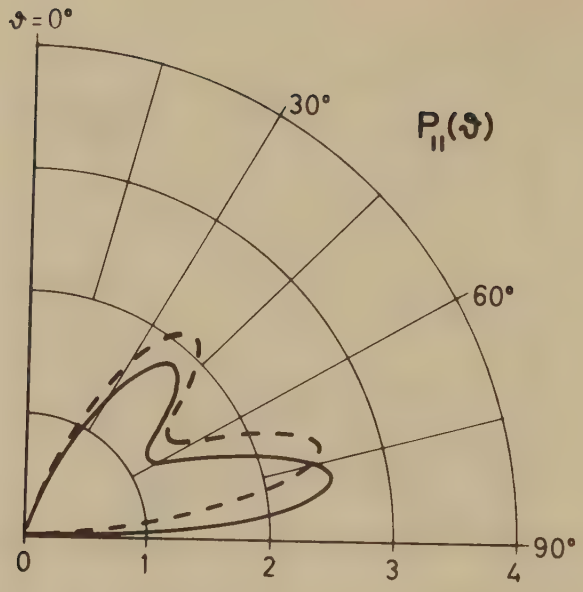


Fig. 17d : m = 142

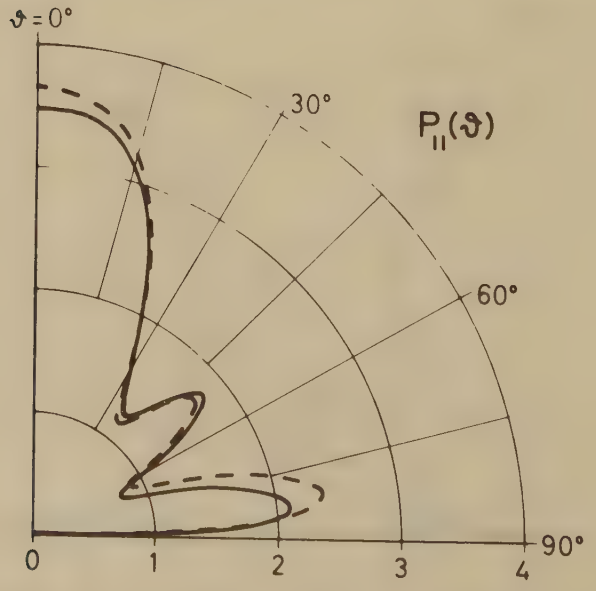


Fig. 17e : m ≠ 180

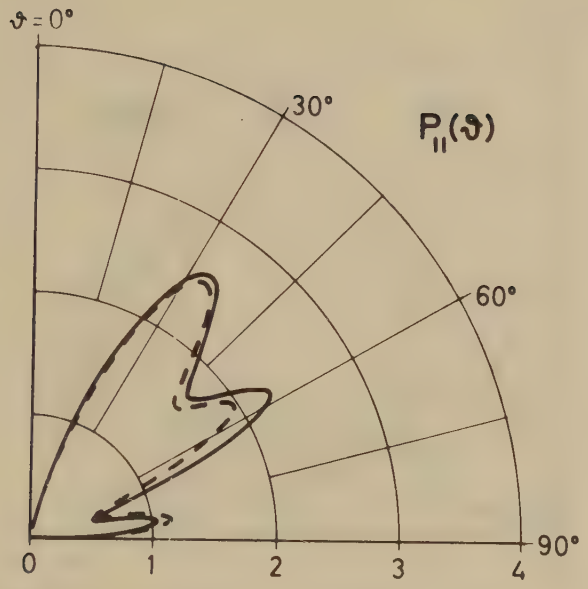


Fig. 17f : m = 218

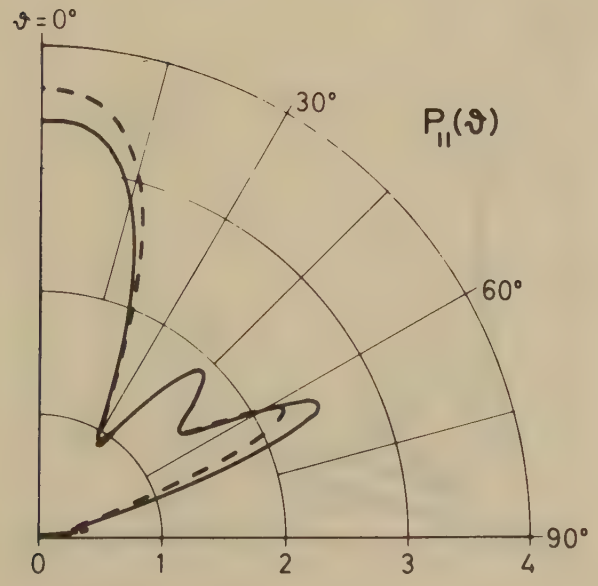


Fig. 17g : m = 256

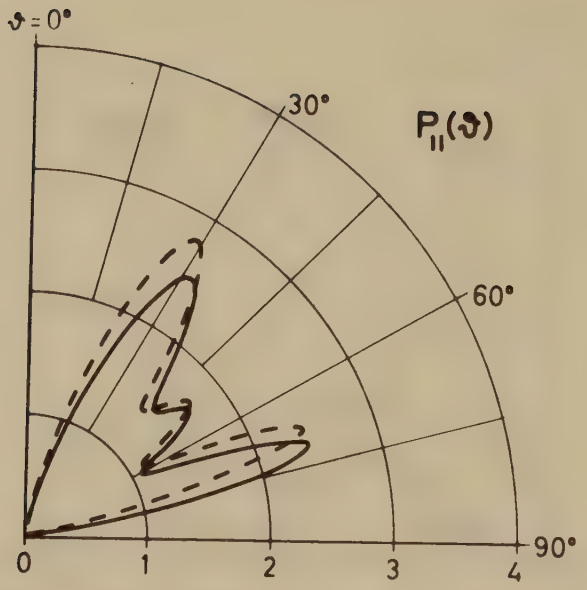


Fig. 17h : m = 294

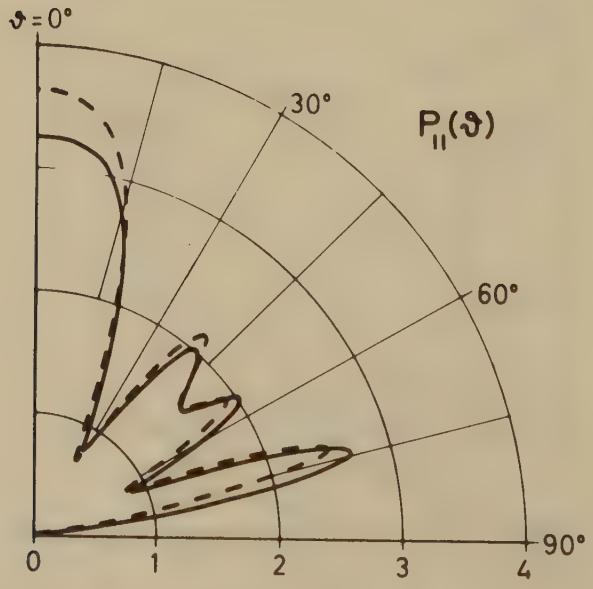


Fig. 17i : m = 332

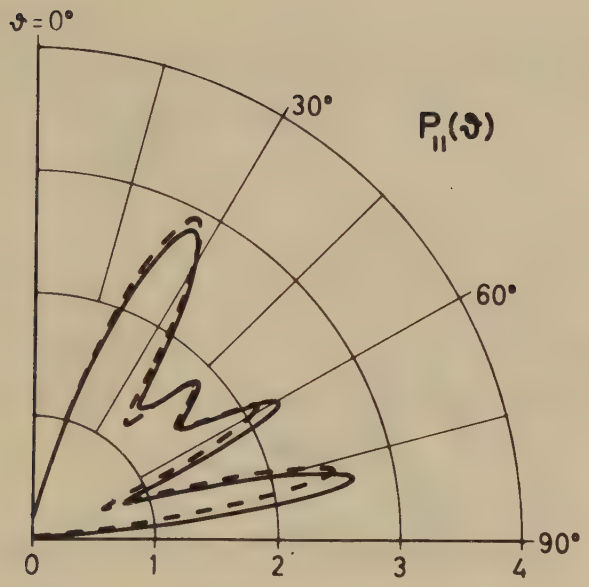


Fig. 17k : m = 370

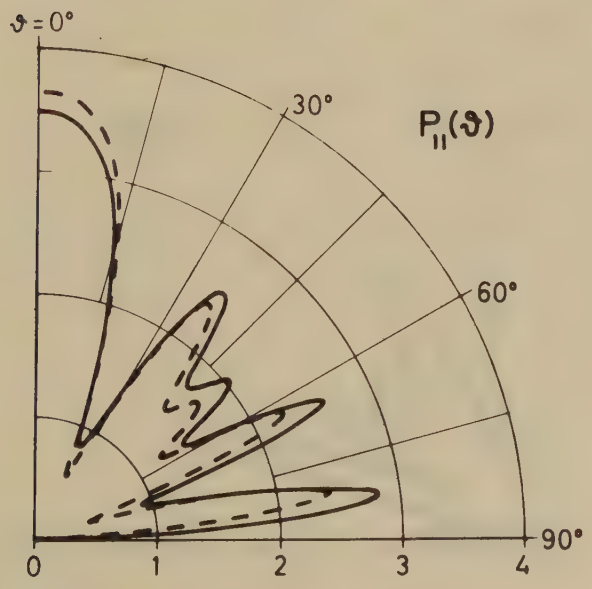


Fig. 17l : m = 408

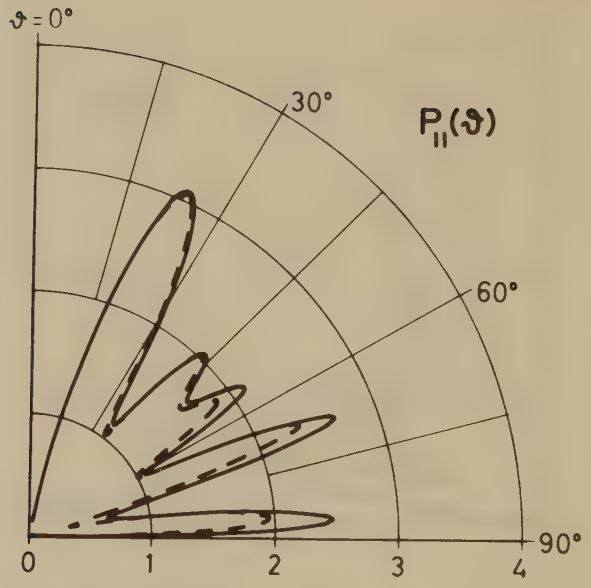


Fig. 17m : m = 446

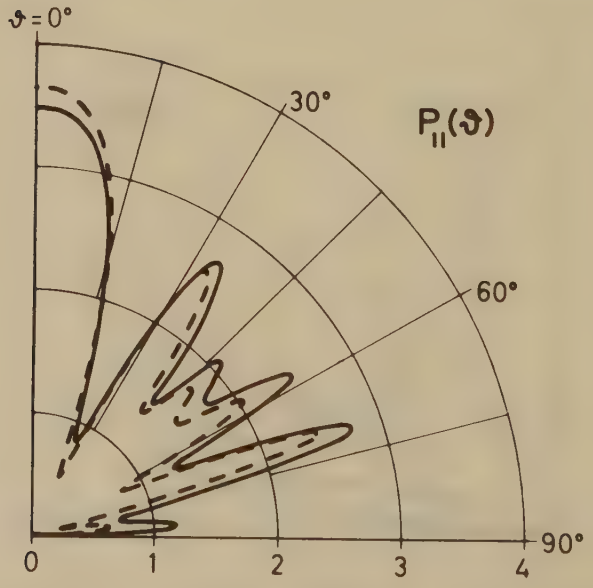


Fig. 17n : m = 484

Fig. 17a-n:
Richtcharakteristiken der Lumineszenz des Farbstoffes A, Polarisation in der Einfallsebene, mit Berücksichtigung der Doppelbrechung
——— : gemessen
– – – – : berechnet

berechnet wurden. Es zeigt sich nun auch hier eine sehr gute Übereinstimmung, woraus man schließen kann, daß es sich auch beim in der Einfallsebene polarisierten Fluoreszenzlicht um elektrische Dipolstrahlung handelt.

4) Berechnung der Richtcharakteristiken verschiedener Multipole unter Berücksichtigung der Doppelbrechung der CdC_{20}-Schichten

Fig. 18 zeigt nun die Richtcharakteristiken der anderen Multipole für die gleichen Interferenzsysteme wie in Kapitel D 2) (Fig. 11), aber unter Berücksichtigung der Doppelbrechung und der zweiten Grenzfläche. Abgesehen davon, daß durch die Brechung an der zweiten Grenzfläche sich die Winkel, an denen die charakteristischen Punkte P_2, P_3 und P_4 (vgl. Fig. 11) liegen, vergrößert haben, liegen die Punkte für verschiedene Abstände d des Strahlers vom Spiegel bei verschiedenen Intensitätswerten. Das liegt daran, daß in den Umrechnungsfaktor V (F) der Abstand Spiegel - zweite Grenzfläche eingeht. Er ist in diesem Falle $d' = d + d_{20}$, wobei d_{20} die Dicke von 20 Arachidatschichten ist (= 52,8 nm).

Fig. 18c-f:
Berechnete Richtcharakteristiken der verschiedenen Multipole von Fig. 11 unter Berücksichtigung der Doppelbrechung der Schichten, Polarisation in der Einfallsebene
——— : n.d = 420 nm
– – – : n.d = 878 nm

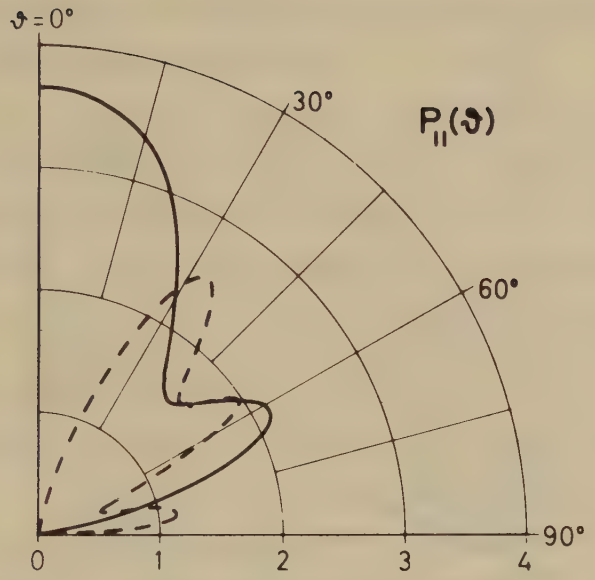


Fig. 18c : Elektrischer Dipol

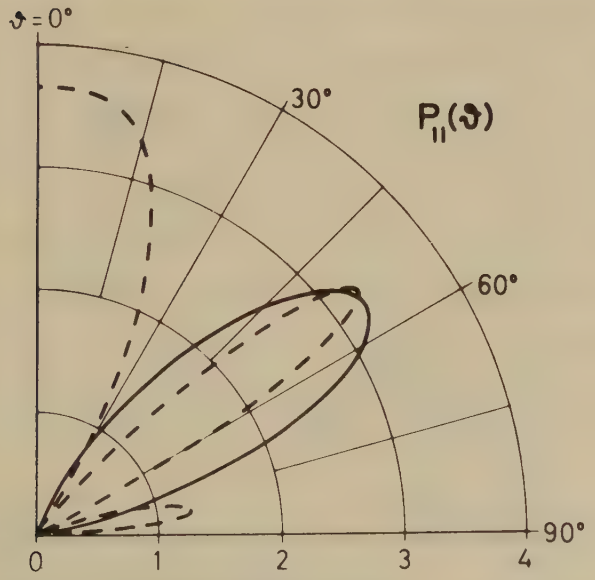


Fig. 18d : Magnetischer Dipol

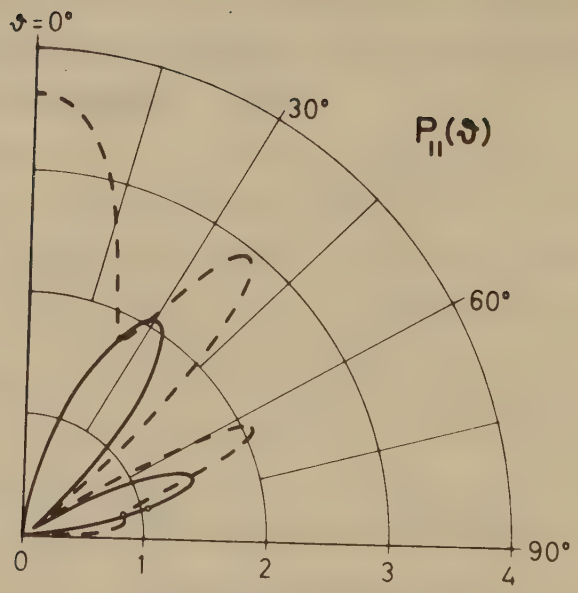


Fig. 18e : Elektrischer Längsquadrupol

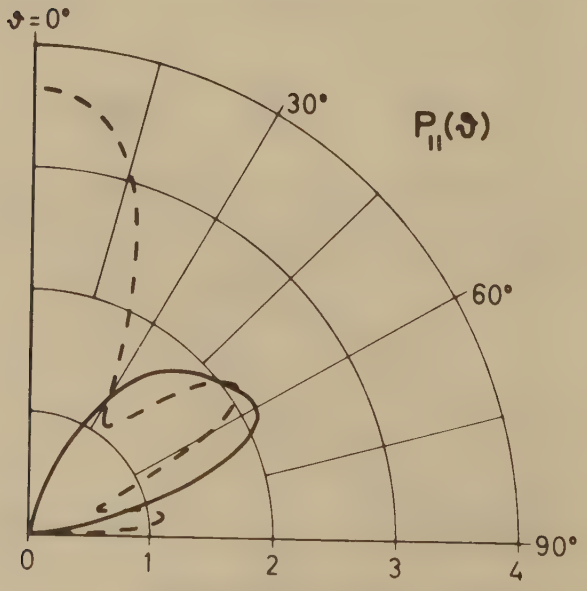


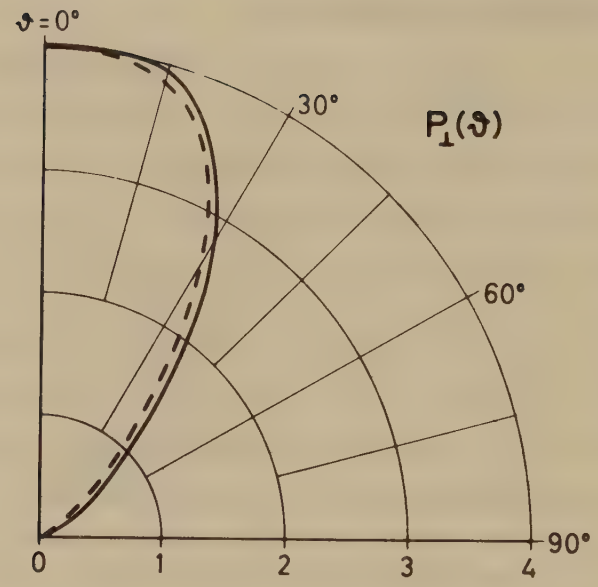
Fig. 18f : Elektrischer Querquadrupol

5) Messung von Richtcharakteristiken ohne Immersionsmittel und deren Berechnung

Um zu prüfen, daß die Berechnung der Richtcharakteristiken bei Vorhandensein einer zweiten Grenzfläche mit den tatsächlichen Verhältnissen übereinstimmt, wurde der Extremfall betrachtet, daß das Probengläschen ohne Immersionsmittel gemessen wird, sodaß die zweite Grenzfläche zwischen Schichten und Luft ($n_i = 1$) liegt. Fig. 19 zeigt an Luft gemessene Richtcharakteristiken (ausgezogen) und solche, die im Immersionsmittel mit $n_i = 1{,}522$ gemessen wurden und danach mit (F11) so umgerechnet wurden, als läge zwischen Strahler und Beobachter noch eine weitere Grenzfläche $n_1 = 1{,}522$ / Luft. Bei diesen Messungen wurde der Farbstoff B (siehe Anhang 1) verwendet, dessen Fluoreszenz bei der Wellenlänge von 525 nm gemessen wurde. Die gute Übereinstimmung zwischen den direkt an Luft gemessenen und den umgerechneten Richtcharakteristiken zeigt, daß die hier angewandte rechnerische Berücksichtigung des zweiten Spiegels die tatsächlichen Verhältnisse auch in diesem Fall gut wiedergibt. Besonders auffällig ist in Fig. 19e-h die starke Abhängigkeit der Richtcharakteristiken von der Anzahl der Deckschichten. Das kommt daher, daß in den Umrechnungsfaktor (F11) nicht der Abstand Farbstoff - Spiegel, sondern der Abstand zwischen zweiter Grenzschicht und Spiegel eingeht.

Fig. 19a-h:
Richtcharakteristiken mit und ohne Immersionsmittel

——— : ohne Immersionsmittel ($n_i = 1$)
– – – : in Immersion gemessen und umgerechnet



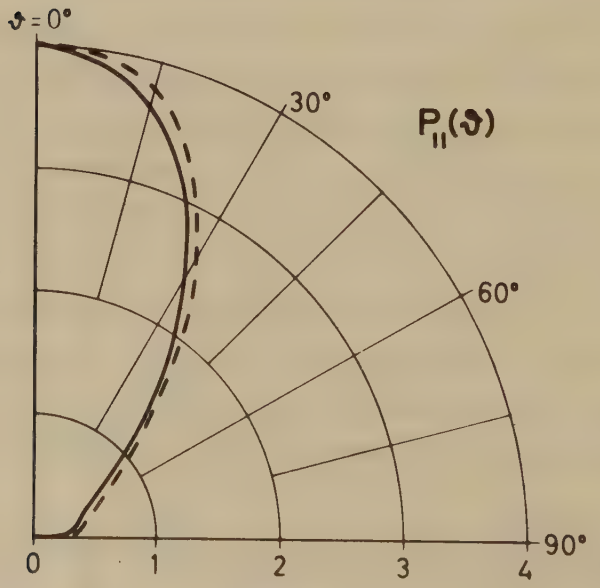
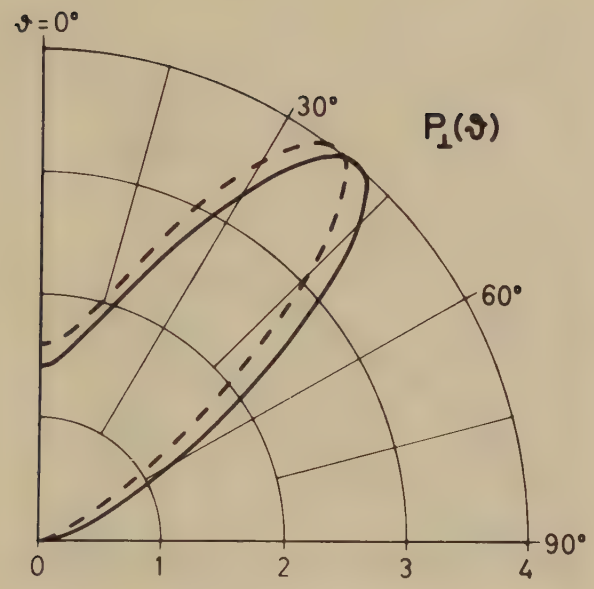


Fig. 19a : Ag / 150 C_{20} / 2B



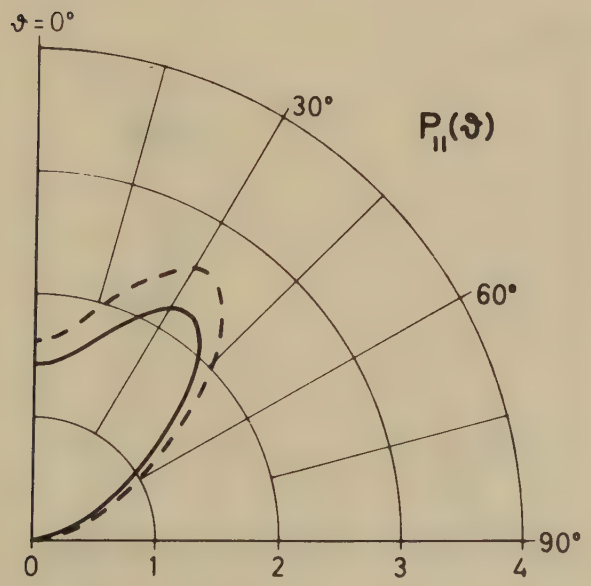


Fig. 19b : Ag / 166 C_{20} / 2 B

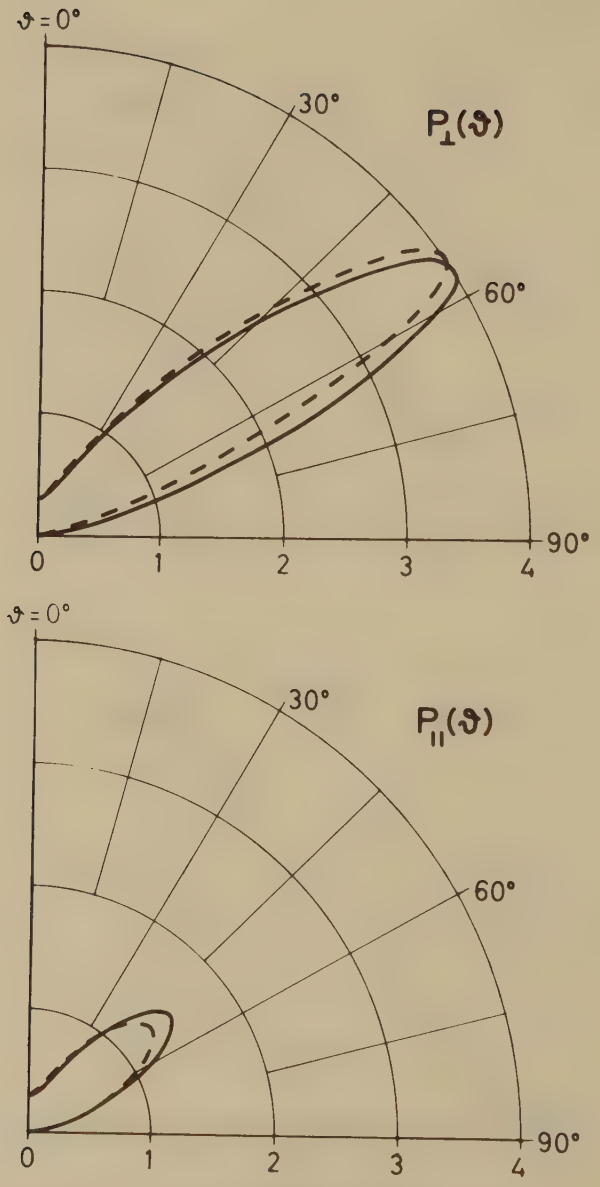
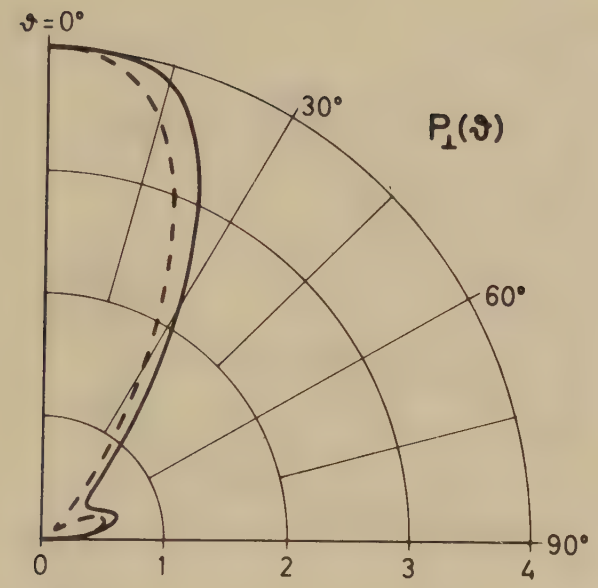


Fig. 19c : Ag / 182 C_{20} / 2 B



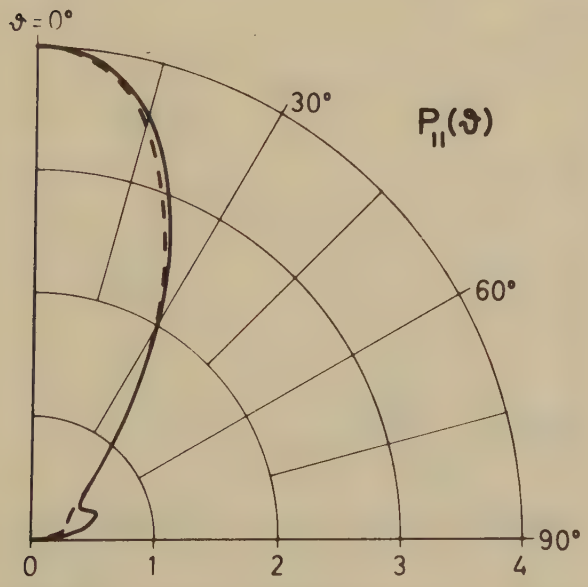
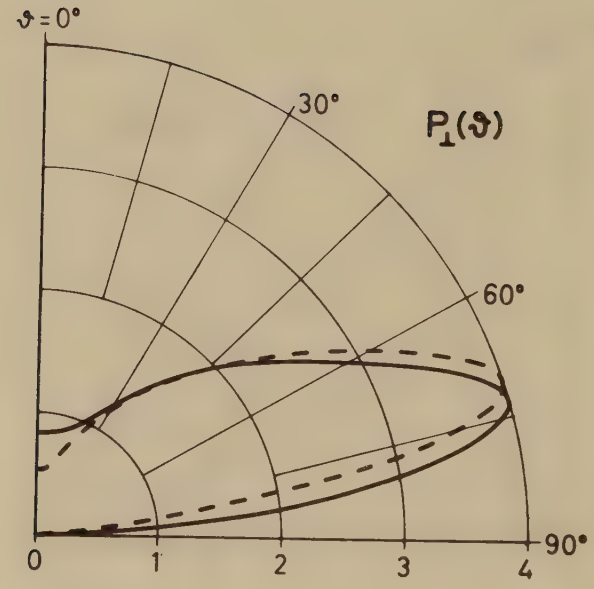


Fig. 19d : Ag / 214 C_{20} / 2 B



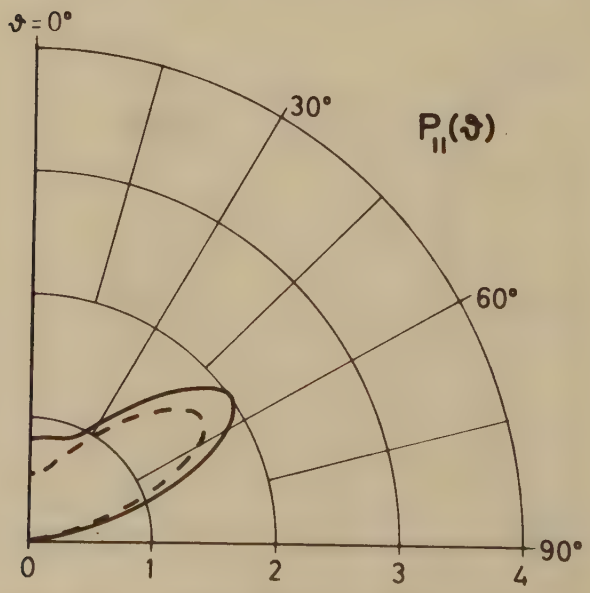


Fig. 19e : Ag / 182 C_{20} / 2 B / 16 C_{20}

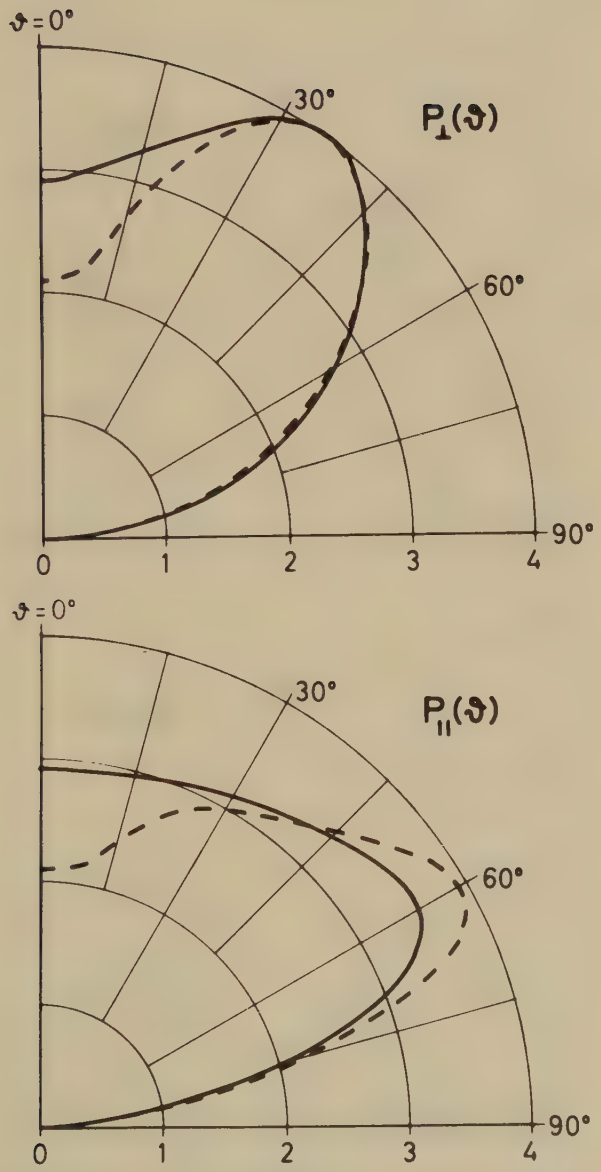


Fig. 19f : Ag / 182 C_{20} / 2 B / 32 C_{20}

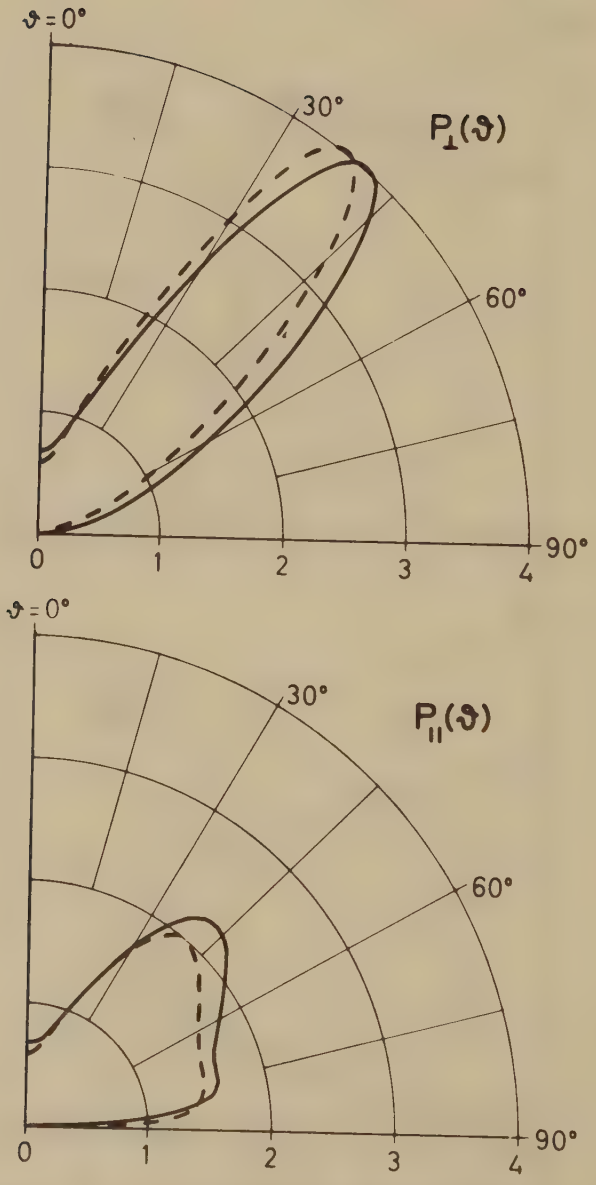
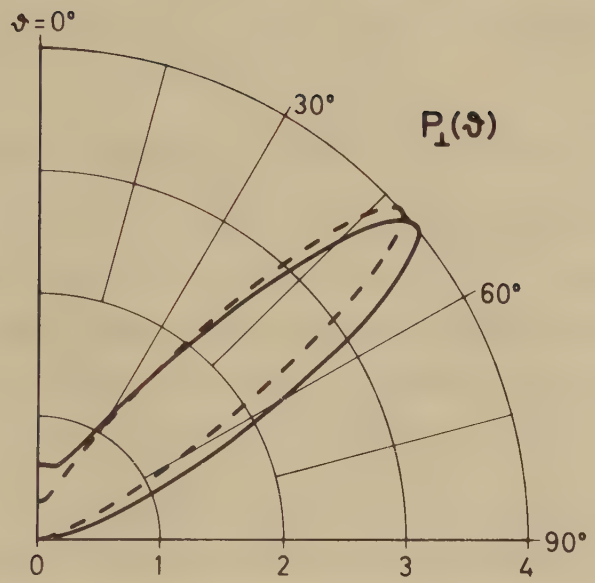


Fig. 19g : Ag / 182 C_{20} / 2 B / 50 C_{20}



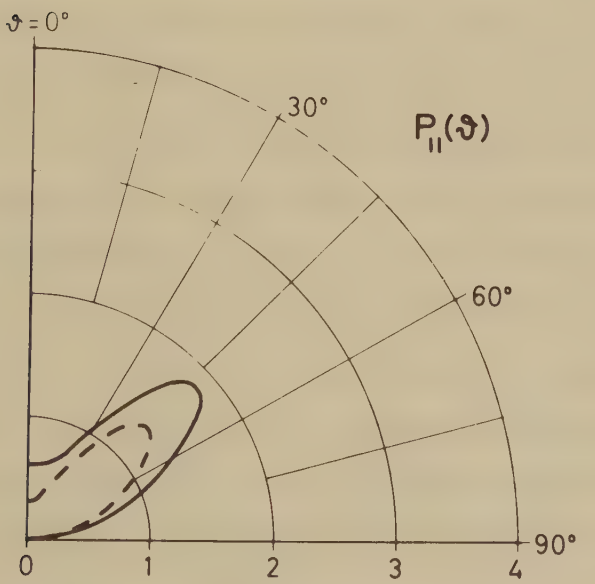


Fig. 19h : Ag / 182 C_{20} / 2 B / 66 C_{20}

G. Lumineszenz des Europiumchelates bei der Wellenlänge 592 nm

Der Europiumfarbstoff A zeigt neben der bisher betrachteten starken Fluoreszenzbande bei 612 nm eine etwa 10mal schwächere Bande bei 592 nm und eine nochmals um den Faktor 10 schwächere Bande bei etwa 580 nm. Bringt man anstelle des bisherigen Interferenzfilters eine Filterkombination mit einem Transmissionsmaximum in der Nähe von 592 nm (s. Anhang 1) in den Fluoreszenzstrahlengang, so bekommt man die Richtcharakteristiken für den Übergang bei 592 nm (Fig. 20a-g). Durch Vergleich mit Fig. 11 und 18 stellt man fest, daß es sich offenbar im Wesentlichen um magnetische Dipolstrahlung handelt. Es stellt sich heraus, daß die gemessenen Kurven durch Rechnung am besten dadurch angenähert werden können, daß man zu einem magnetischen Dipol noch 0,4 elektrische Dipole addiert (gestrichelte Kurven). Die Richtcharakteristik des magnetischen Dipols alleine wurde gepunktet gezeichnet. Der Anteil an elektrischem Dipol kann entweder in der Fluoreszenz bei 592 nm enthalten sein oder von der sehr viel stärkeren benachbarten Linie bei 612 nm trotz Verwendung von zwei Interferenzfiltern im Fluoreszenzstrahlengang (s. Anhang 1) stammen oder von der Linie bei 580 nm. Die Transmission der verwendeten Filterkombination beträgt bei 592 nm 15%, bei 580 nm 12,5%, bei 612 nm liegt sie unter 0,1%, sodaß man von der Linie bei 612 nm so gut wie keinen Beitrag an Dipolstrahlung erhalten dürfte, wohl aber von der Linie bei 580 nm. Jedenfalls läßt sich

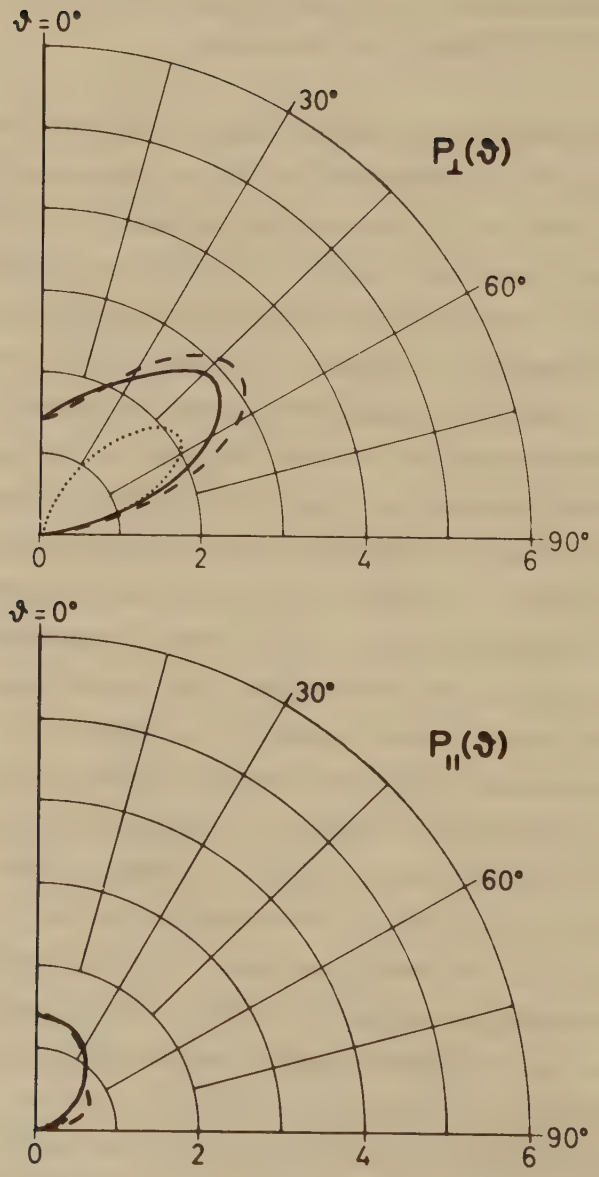
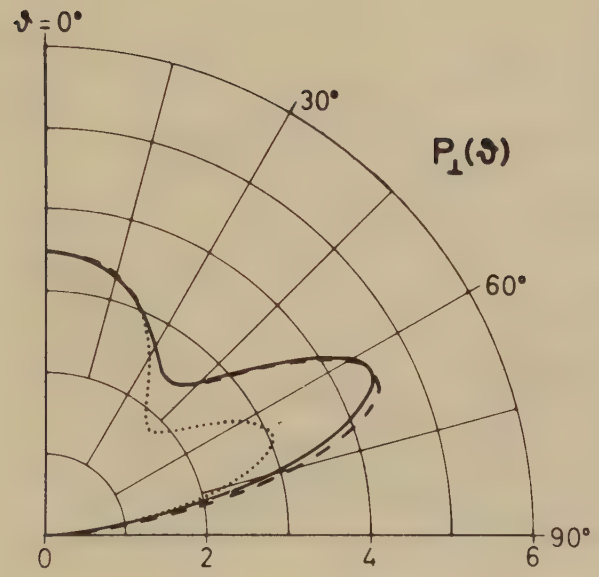


Fig. 20a : Au / 28 C_{20} / 2 A / 20 C_{20} / 1,522



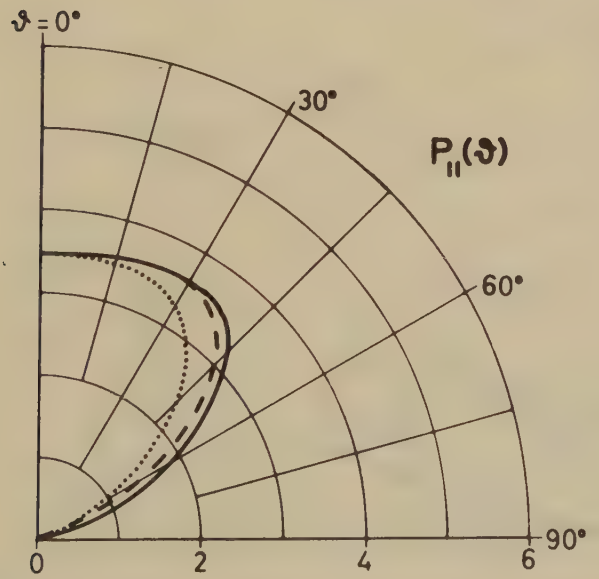


Fig. 20b : Au / 66 C_{20} / 2 A / 20 C_{20} / 1,522

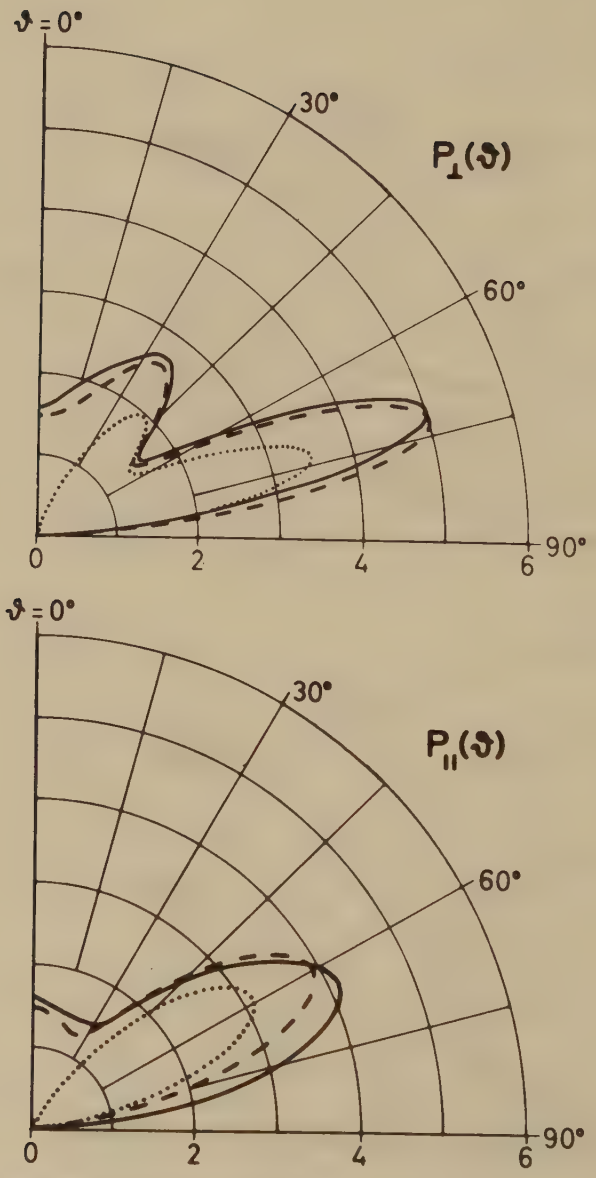


Fig. 20c : Au / 104 C_{20} / 2 A / 20 C_{20} / 1,522

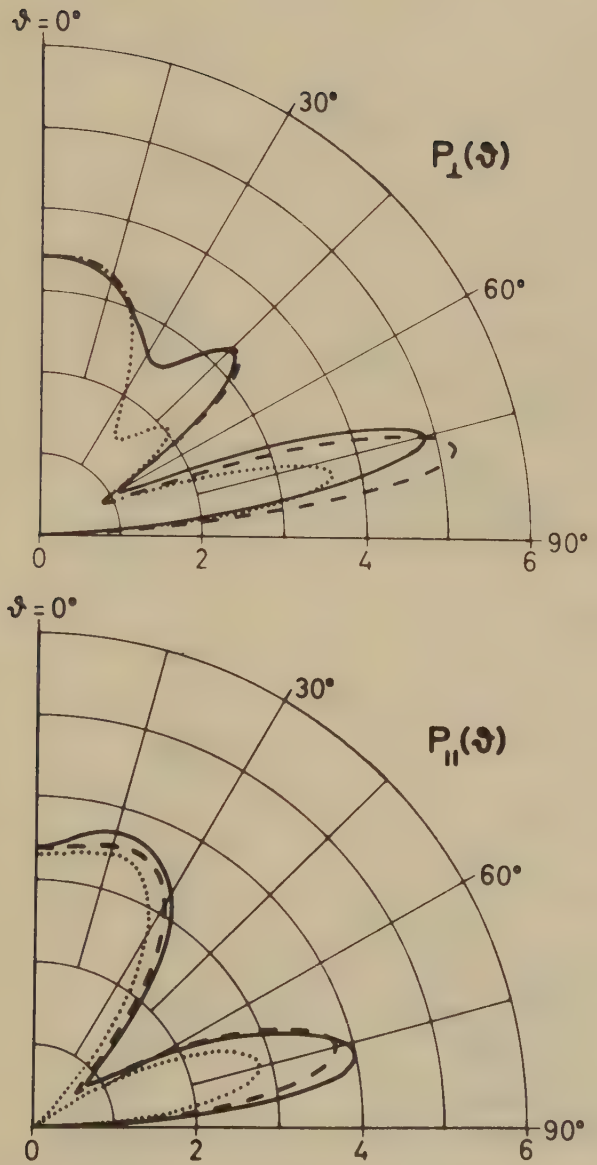


Fig. 20d : Au / 142 C_{20} / 2 A / 20 C_{20} / 1,522

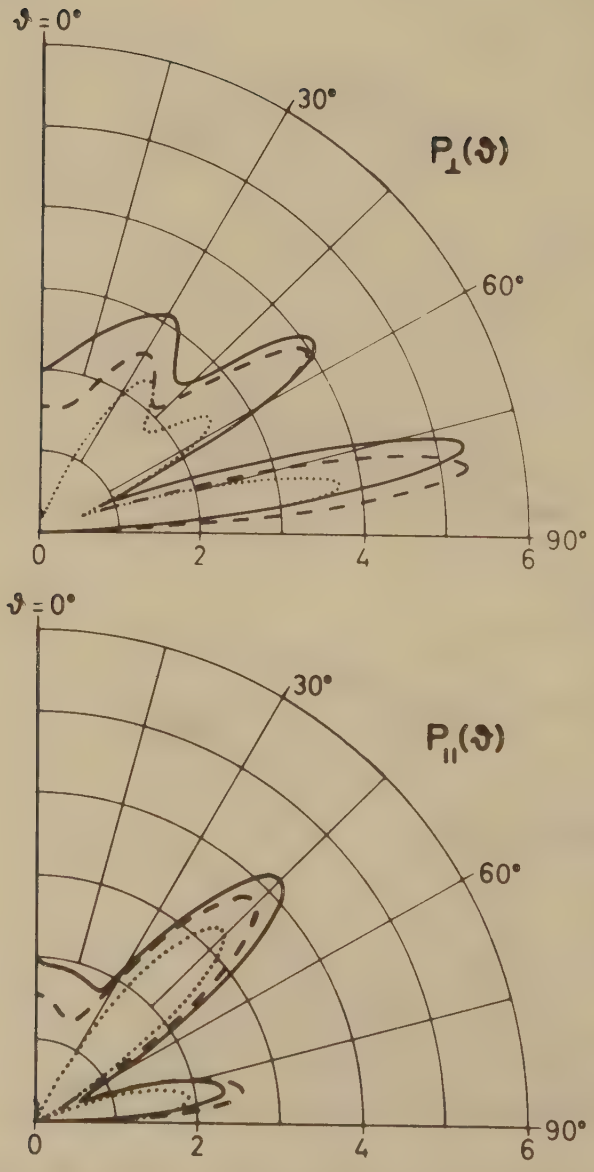
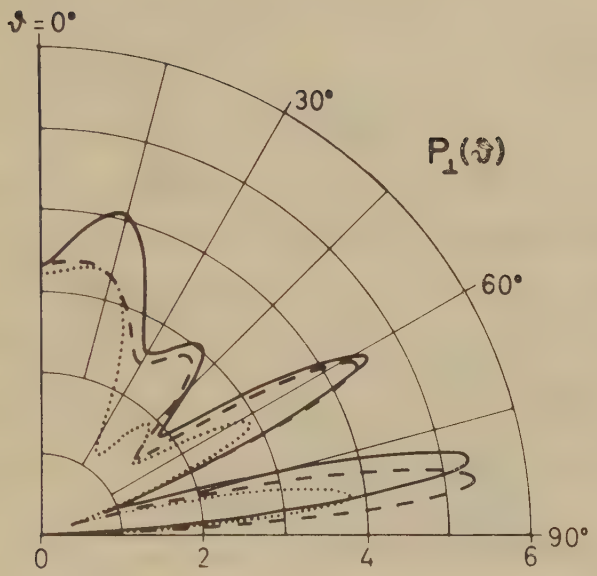


Fig. 20e : Au / 180 C_{20} / 2 A / 20 C_{20} / 1,522



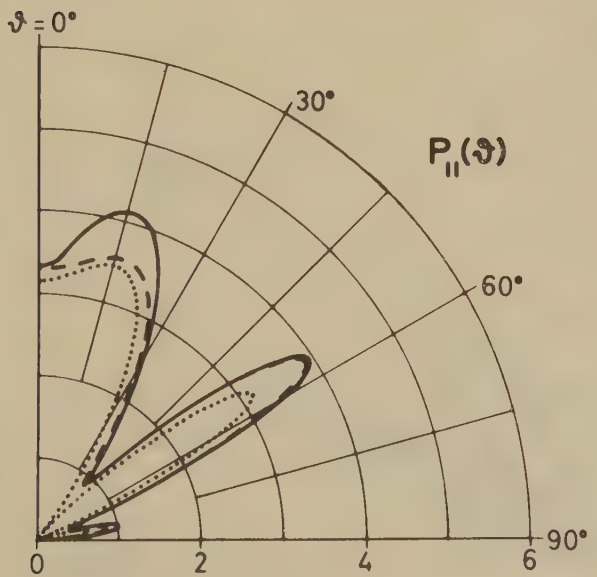


Fig. 20f : Au / 218 C_{20} / 2 A / 20 C_{20} / 1,522

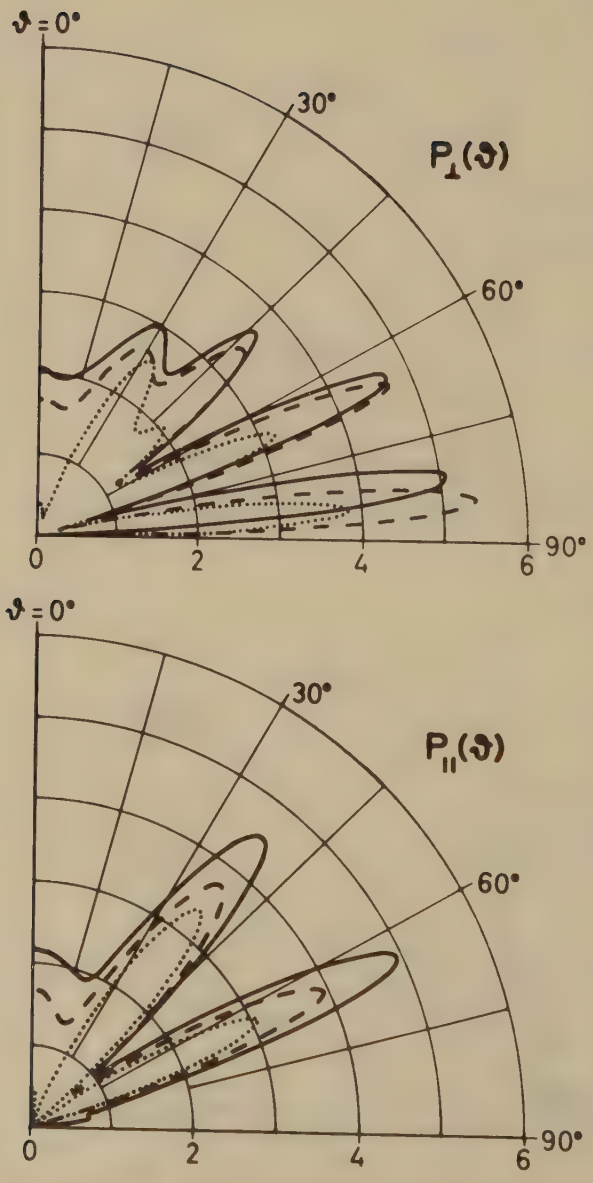


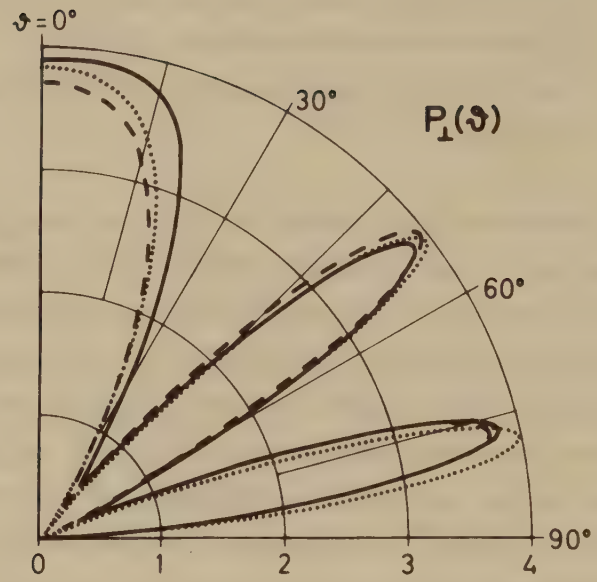
Fig. 20g : Au / 256 C_{20} / 2 A / 20 C_{20} / 1,522

Fig. 20a-g :
Richtcharakteristiken der Fluoreszenz des Farbstoffes A bei der Wellenlänge 592 nm
——— : gemessen
..... : gerechnet 1 magn. Dipol
– – – – gerechnet 1 magn. Dipol + 0,4 el. Dipol

feststellen, daß die Fluoreszenzstrahlung des Farbstoffes A bei 592 nm, wie auch von FREED und WEISSMAN[8] gefunden, in der Hauptsache aus magnetischer Dipolstrahlung besteht, und daß der Anteil an elektrischer Dipolstrahlung höchstens 0,4mal so groß ist wie der Anteil an magnetischer Dipolstrahlung, bzw. daß der Anteil an der Gesamtstrahlung höchstens 0,4 / 1,4 beträgt, das heißt unter 30 % liegt.

H. Richtcharakteristiken der Fluoreszenz von Cyaninfarbstoffen und deren Orientierung im Schichtsystem

Da die Fluoreszenz der Cyaninfarbstoffe bei hoher Quantenausbeute sehr schnell abklingt, dürfte es außer Frage stehen, daß es sich um elektrische Dipolstrahlung handelt. Trotzdem wurden die Richtcharakteristiken der Fluoreszenz näher untersucht. Damit sollte einerseits die Methode getestet werden, andererseits sollte ein Vergleich mit der im nächsten Kapitel zu behandelnden Phosphoreszenz ermöglicht werden. TILLMANN[16] und DREXHAGE[15] fanden durch Absorptionsmessungen, daß die Chromophore der Cyaninfarbstoffe in der Schichtebene angeordnet sind, also gemäß Fig. 8a und b. Danach würde sich der senkrecht zur Einfallsebene polarisierte Anteil der Richtcharakteristik wie bisher nach Gl. (D8) berechnen, der in der Einfallsebene polarisierte Anteil jedoch nach (D11) (und unter Berücksichtigung der Doppelbrechung). Einen Vergleich von so gerechneten und gemessenen Richtcharakteristiken bei vier verschiedenen Abständen zeigt Fig. 21a-d. Die durchgezogenen Kurven geben die Richtcharakteristiken bei Verwendung der Farbstoffschicht B wieder, die gestrichelten die der Farbstoffschicht C. Die Richtcharakteristiken der beiden Farbstoffschichten stimmen sehr gut überein. Die gepunkteten Kurven sind die nach (D8) und (D11) berechneten. Man sieht eine gute Übereinstimmung von Rechnung und Expe-



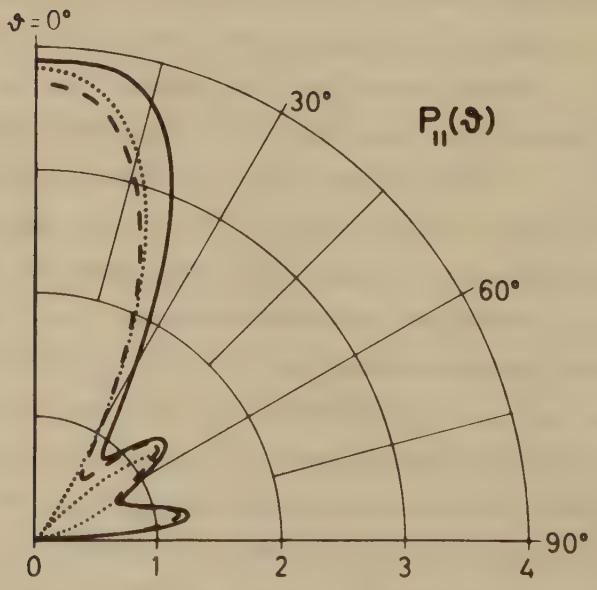


Fig. 21a : Ag / 150 C_{20} / 2 Farbstoff / 1,522

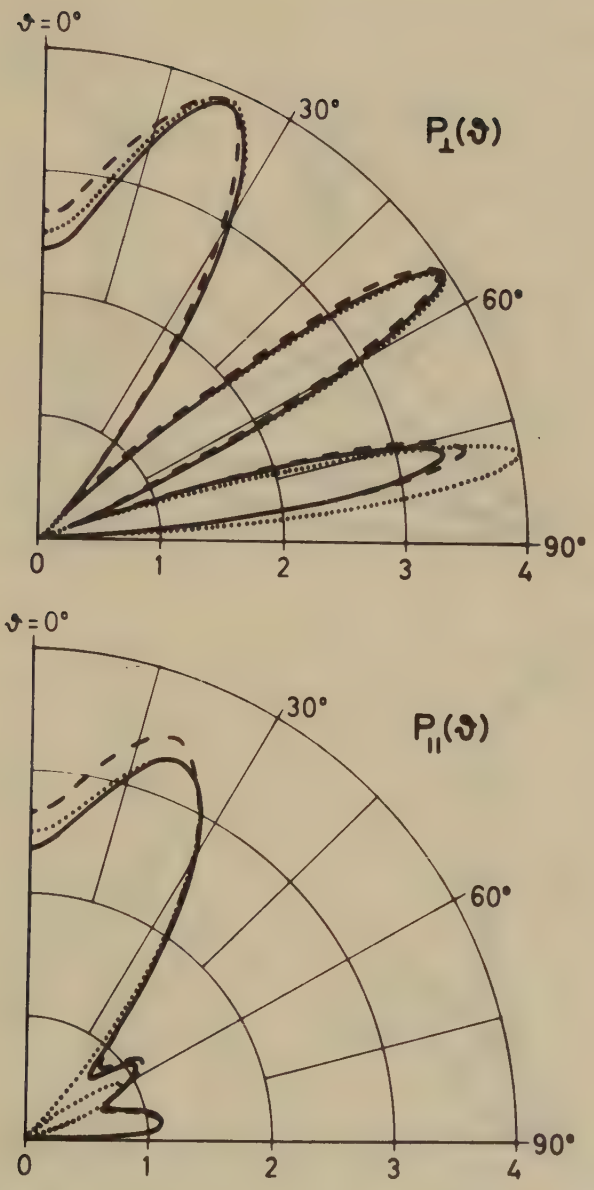


Fig. 21b : Ag / 166 C_{20} / 2 Farbstoff / 1,522

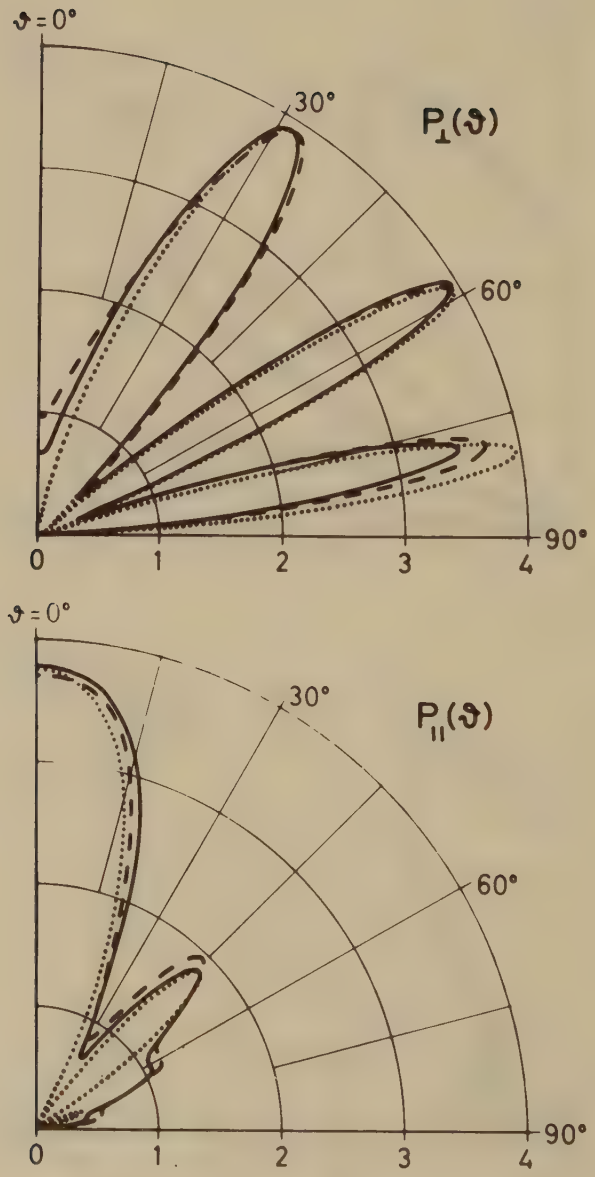
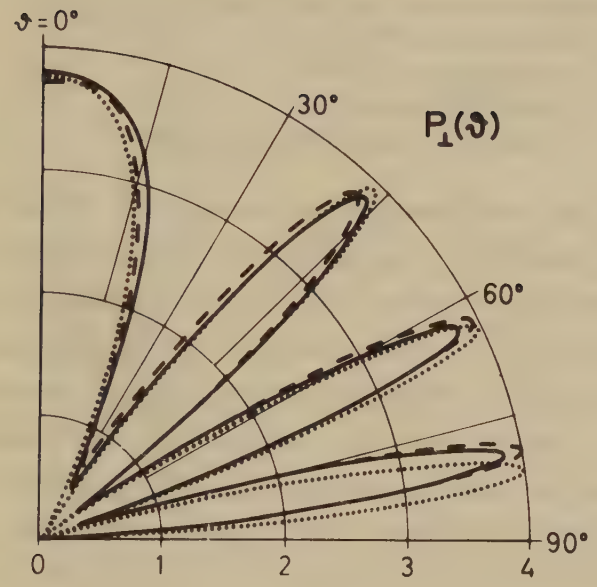


Fig. 21c : Ag / 182 C_{20} / 2 Farbstoff / 1,522



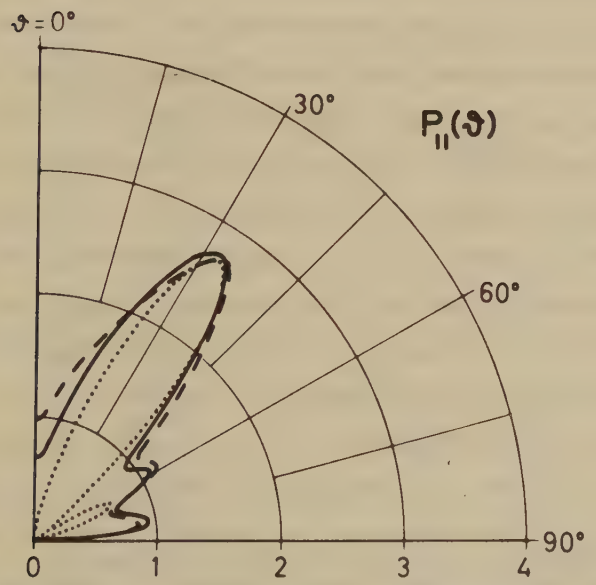


Fig. 21d : Ag / 214 C_{20} / 2 Farbstoff / 1,522

Fig. 21a-d :
Richtcharakteristiken der Farbstoffe B und C
bei der Wellenlänge 525 nm
——— : Farbstoffschicht B
– – – – : Farbstoffschicht C
····· : berechnet nach (D8) und (D11)

riment im Fall der Polarisation senkrecht zur Einfallsebene, nicht jedoch bei Polarisation in der Einfallsebene. Hier sind die Maxima bei großen Winkeln bei den gemessenen Kurven viel höher als bei den berechneten. Eine viel bessere Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung erhält man, wenn man in der Rechnung noch Dipolanteile, die senkrecht zum Spiegel orientiert sind (Fig. 8c), zusetzt. Fig. 22a-f zeigt die Richtcharakteristiken in der Polarisationsrichtung in der Einfallsebene von Fig. 21 von Farbstoff B und dazu berechnete Richtcharakteristiken mit verschieden großen Anteilen von gemäß Fig. 8c orientierten Dipolen. Es zeigt sich, daß ein zusätzlicher Anteil von 0,4 Dipolen senkrecht zum Spiegel auf einen parallel zum Spiegel in der Rechnung am besten zu den Messungen paßt. Das heißt nun aber nicht, daß nun wirklich Dipole senkrecht zum Spiegel stehen müssen, man hat sich vielmehr vorzustellen, daß die Chromophore der Cyaninfarbstoffe nicht alle genau in der Schichtebene liegen, sondern zum Teil mit ihr einen mehr oder weniger großen Winkel bilden, sodaß im Mittel die Komponenten der Übergangsmomente gemäß Fig. 8a-c im Verhältnis 1 : 1 : 0,4 stehen. Da in Fig. 8a und b die Dipole beide parallel zum Spiegel liegen, ist dann das Verhältnis der parallel und senkrecht zum Spiegel liegenden

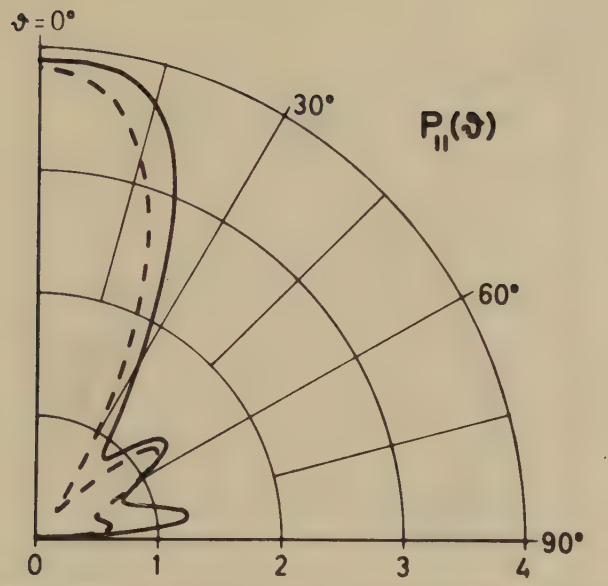


Fig. 22a : m = 150 , + 0,2 Dipole Fig. 8c

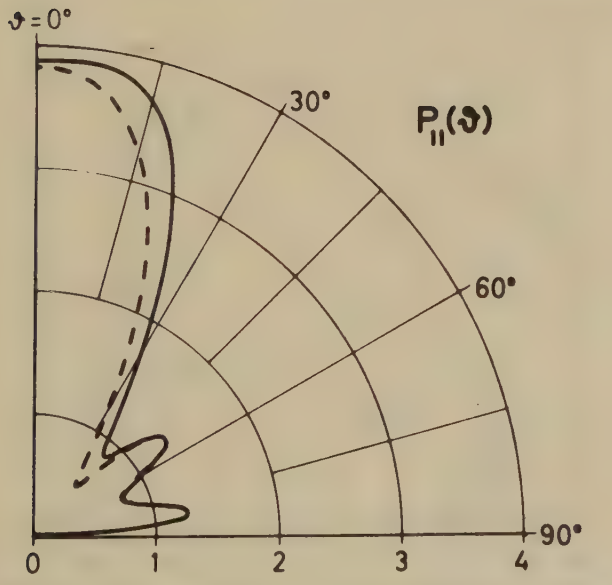


Fig. 22b : m = 150 , + 0,4 Dipole Fig. 8c

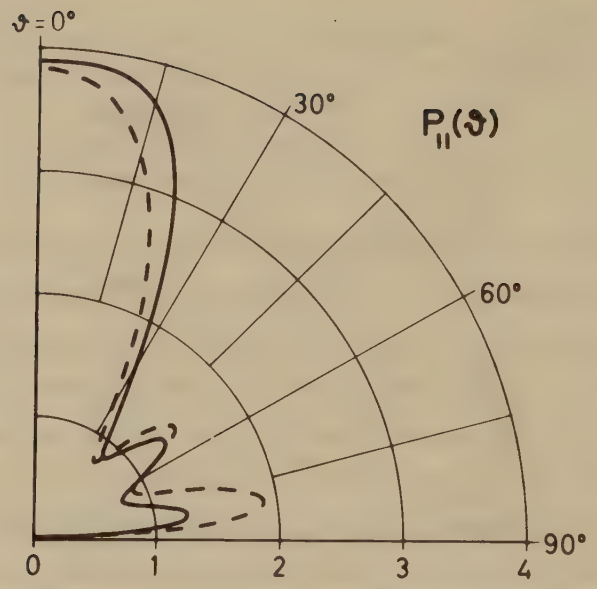


Fig. 22c : m = 150 , + 0,6 Dipole Fig. 8c

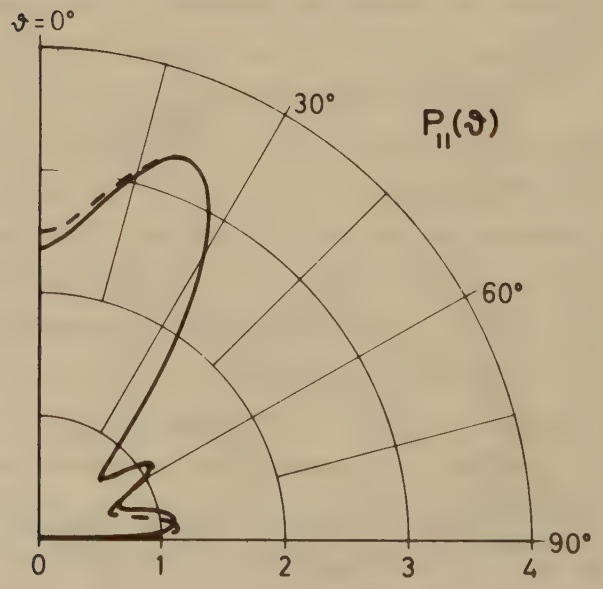


Fig. 22d : m = 166 , + 0,4 Dipole Fig. 8c

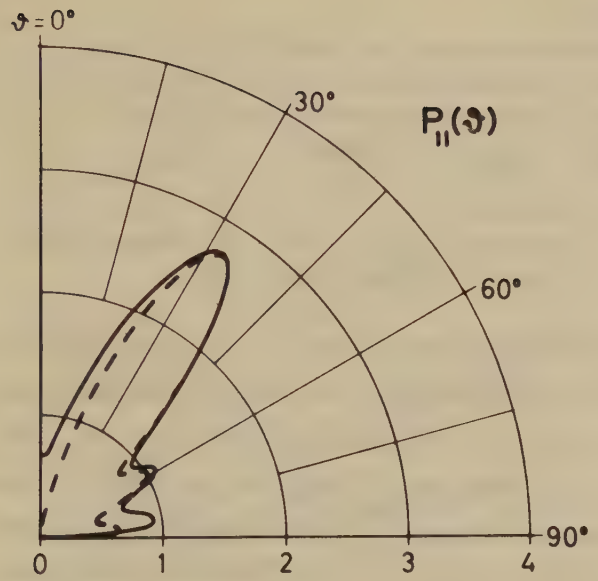


Fig. 22e : m = 182 , + 0,4 Dipole Fig. 8c

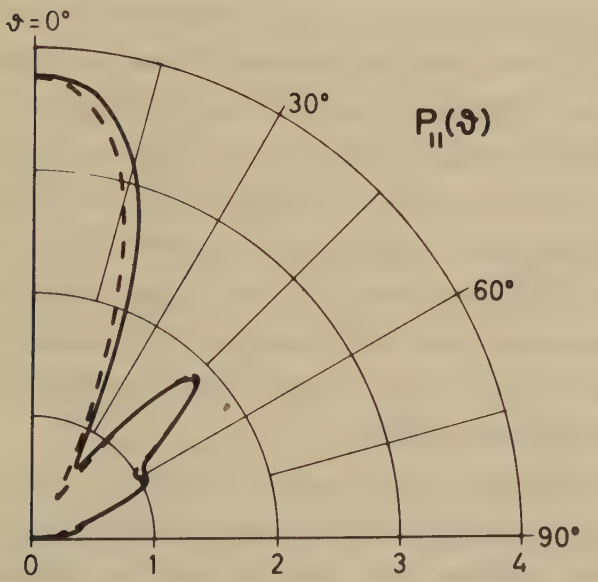


Fig. 22f : m = 214 , + 0,4 Dipole Fig. 8c

Fig. 22a-f:
Richtcharakteristiken des Farbstoffes B bei der Wellenlänge 525 nm, mit verschieden großen Anteilen von Dipolen senkrecht zum Spiegel
Ag / m C_{20} / 2 B / n_i = 1,522

——— : gemessen
– – – – : berechnet 1 Dipol Fig. 8b + angegebener Anteil an Dipolen Fig. 8c

Komponenten der Übergangsmomente 1 : 0,2. Dies könnte sowohl dadurch bewirkt werden, daß die Chromophore nicht genau in der Schichtebene liegen, als auch dadurch, daß die Schichten nicht immer genau parallel zum Spiegel liegen.

Im Gegensatz zu Farbstoff A fluoreszieren die Cyaninfarbstoffe in einer breiten Bande, man muß also durch Filter im Fluoreszenzstrahlengang die zu untersuchende Frequenz auswählen. Fig. 23a-e zeigt die Richtcharakteristiken von Farbstoff D in 182 Schichten Abstand bei den Wellenlängen 433, 480, 525, 586 und 618 nm. Die ausgezogenen Kurven wurden gemessen, die gestrichelten berechnet, und zwar wie in Fig 22 (1 Dipol Fig. 8b + 0,4 Dipole Fig. 8c). Da die Wellenlänge umgekehrt proportional zum Abstand d des Farbstoffes vom Spiegel eingeht (Gl. D8, 11 und 14), sind die Richtcharakteristiken, wie auch Fig. 23 zeigt, je nach Wellenlänge verschieden weit aufgefiedert, und zwar mit sinkender Wellenlänge weiter.

Aus den Messungen an den Cyaninfarbstoffen ergibt sich, daß es sich wie erwartet bei der Fluoreszenz um Dipolstrahlung handelt, außerdem wurde gezeigt, daß die Chromophore nicht strang parallel zum Spiegel angeordnet sind. Dies

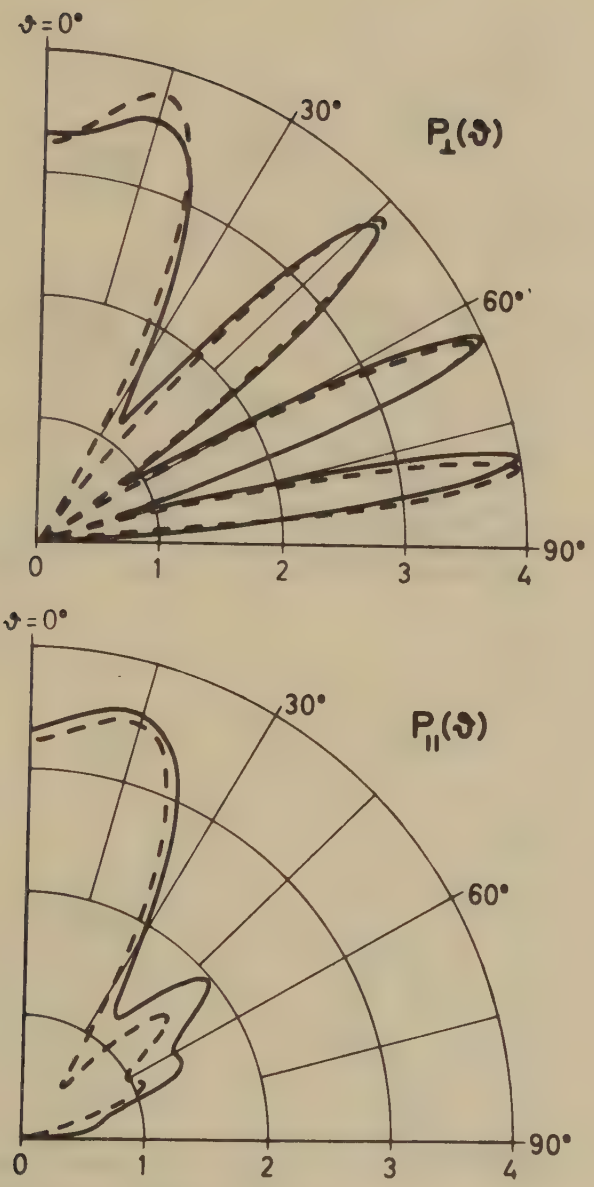


Fig. 23a : λ = 433 nm

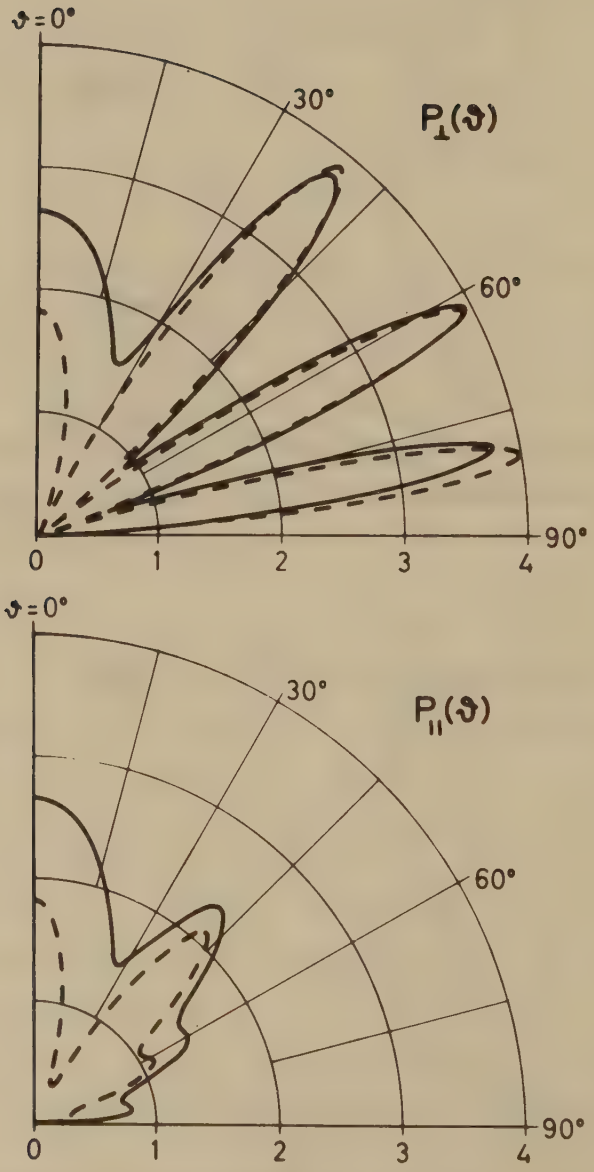
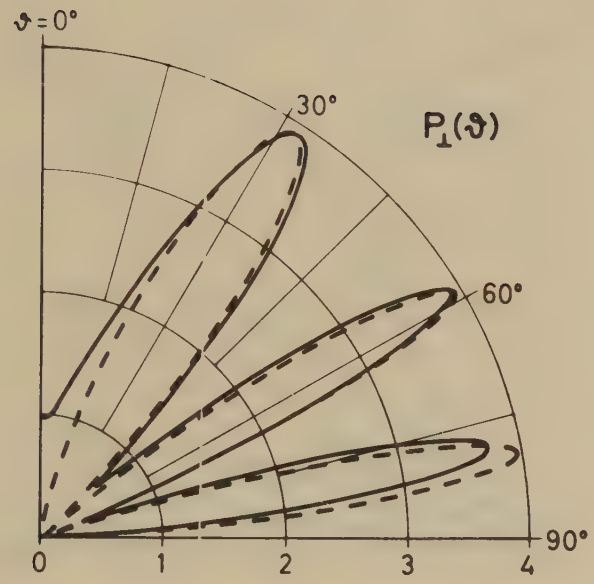


Fig. 23b : λ = 480 nm



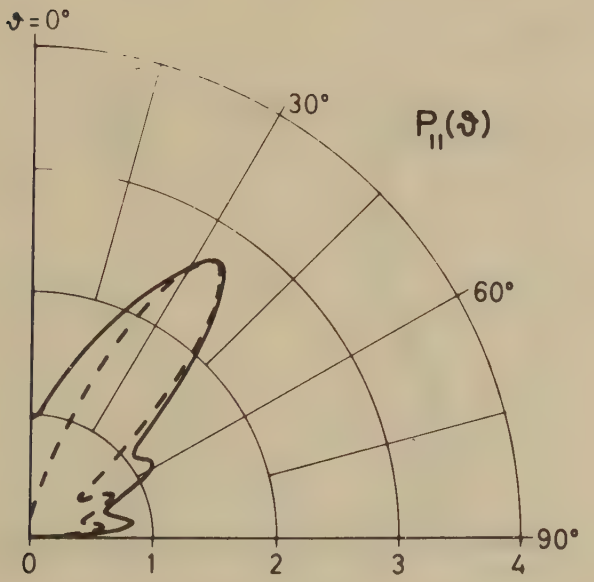
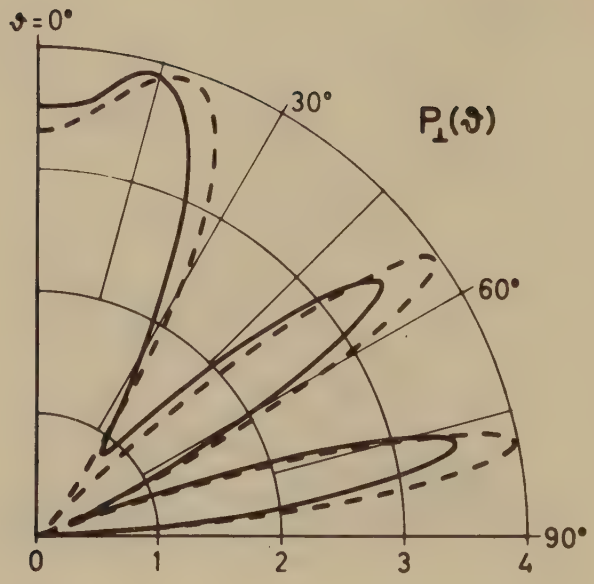


Fig. 23c : λ = 525 nm



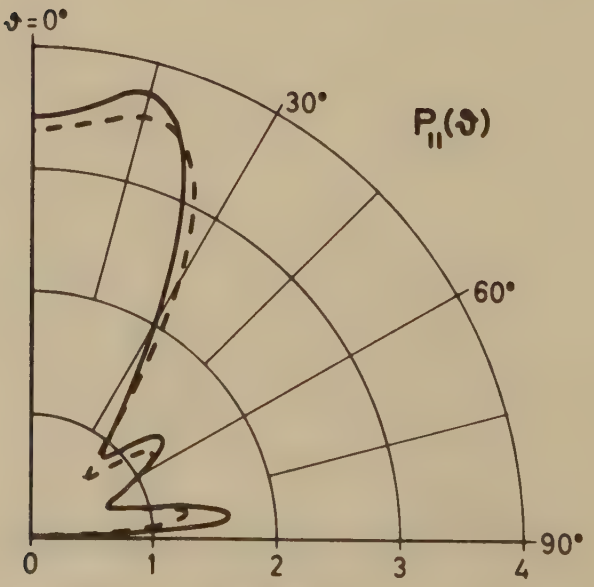
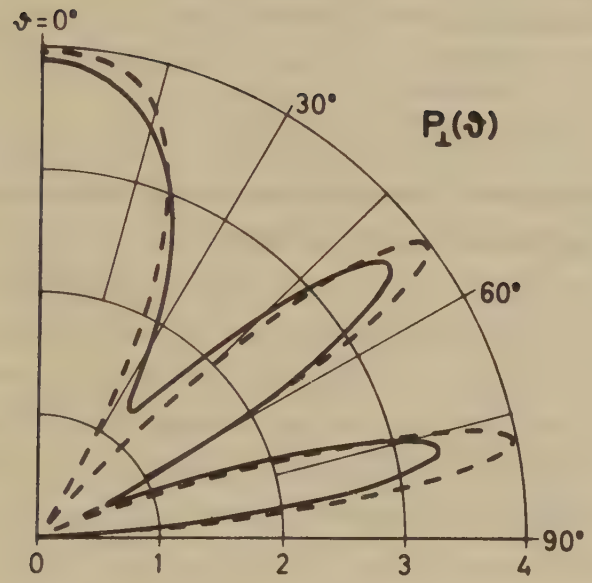


Fig. 23d : λ = 586 nm



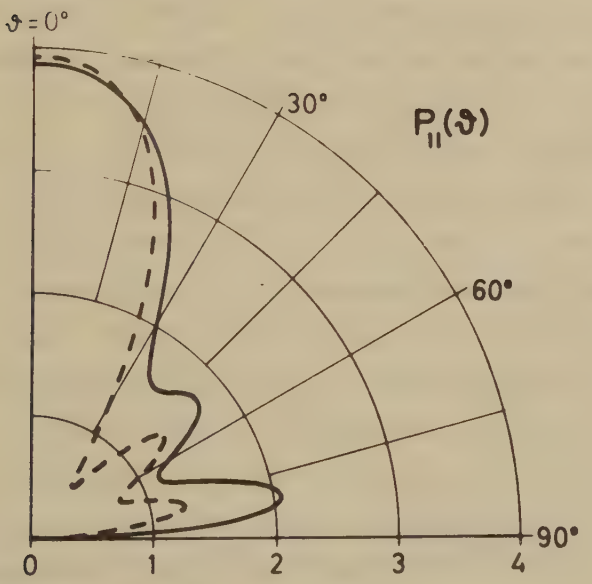


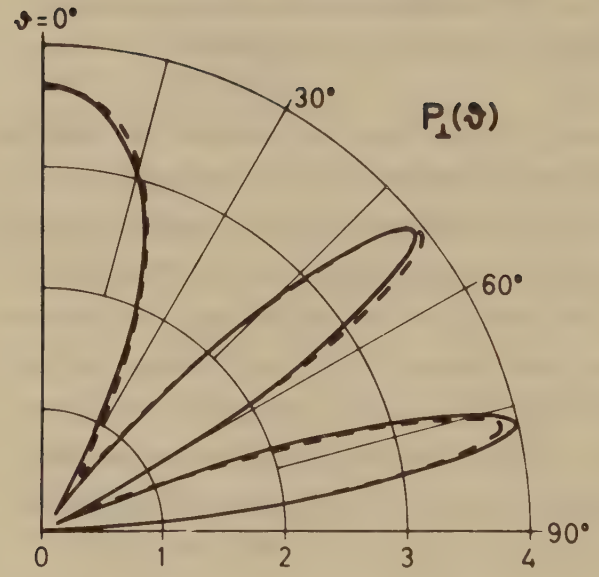
Fig. 23e : $\lambda = 618$ nm

Fig. 23a-e :
Richtcharakteristiken des Farbstoffes D
bei verschiedenen Wellenlängen
——— : gemessen
– – – – : berechnet
Ag / 182 C_{20} / 2 D / n_i = 1,522

ist vielleicht auf Unregelmäßigkeiten in den unterliegenden Cd C_{20}- Schichten zurückzuführen.

I. Richtcharakteristiken der Phosphoreszenz von Cyaninfarbstoffen

Fig. 24a-d zeigt die Richtcharakteristiken der Phosphoreszenz der Farbstoffe C und E bei zwei verschiedenen Abständen und bei der Wellenlänge 525 nm im Vergleich mit den entsprechenden Richtcharakteristiken der Fluoreszenz von Farbstoff C bei der gleichen Wellenlänge. Die Phosphoreszenzintensität von Farbstoff E ist so schwach, daß zur Messung der Richtcharakteristiken drei statt sonst einer Doppelschicht des Farbstoffes aufgezogen werden mußten. Die dadurch bedingte geringe Veränderung der Richtcharakteristik ist vernachlässigbar. Man sieht einen wesentlichen Unterschied zwischen den Richtcharakteristiken der Phosphoreszenz der Farbstoffe C und E. Während die Richtcharakteristiken der Phosphoreszenz von C mit den entsprechenden der Fluoreszenz fast übereinstimmen, unterscheiden sich die Richtcharakteristiken der Phosphoreszenz von E von denen der Fluoreszenz von C (und damit von E, da die Richtcharakteristiken der Fluoreszenz der Cyaninfarbstoffe gleich sind) dadurch, daß in der Polarisationsrichtung in der Einfallsebene die Maxima der Phosphoreszenzcharakteristiken bei großen Winkeln deutlich höher sind als bei den Richtcharakteristiken der Fluoreszenz. Es liegt nahe, zu vermuten, daß es sich bei der Phosphoreszenz von C und E um verschiedenartige Prozesse handelt. Wie man in Fig. 29 c und e im Anhang 1 sieht, stimmen Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum bei Farbstoff C weitgehend überein,



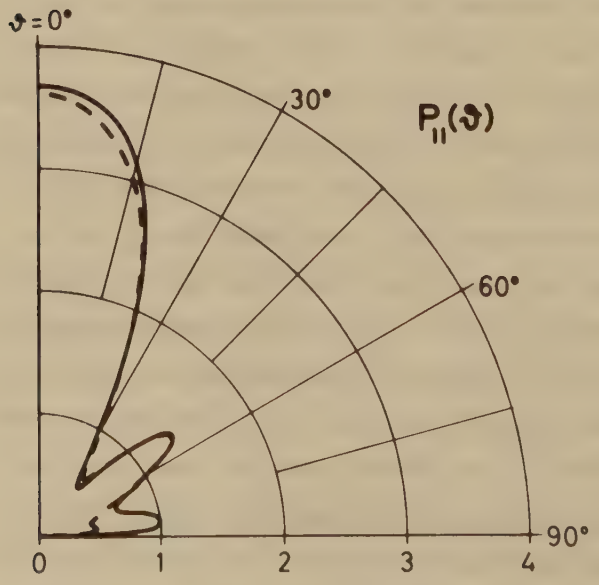


Fig 24a : ——— Ag / 150 C_{20} / 2 C / 20 C_{20} / 1,522

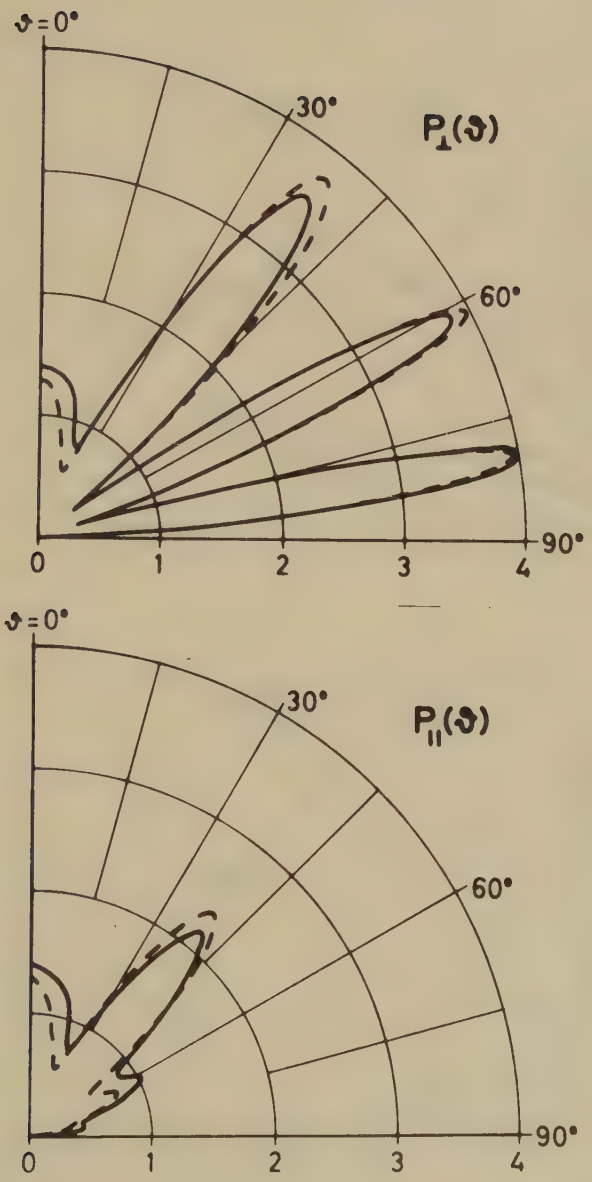


Fig. 24b : —— Ag / 200 C_{20} / 2 C / 20 C_{20} / 1,522

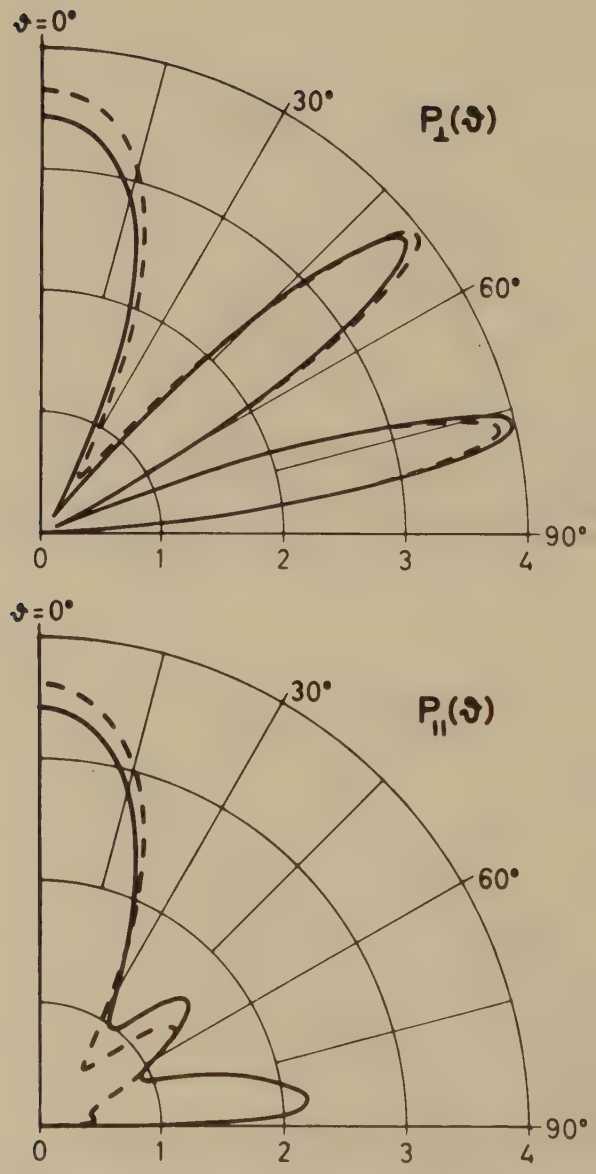
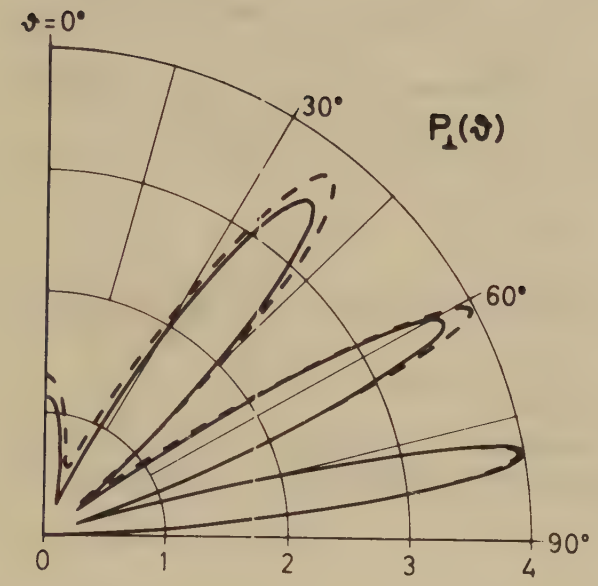


Fig. 24c : —— Ag / 150 C_{20} / 6 E / 20 C_{20} / 1,522



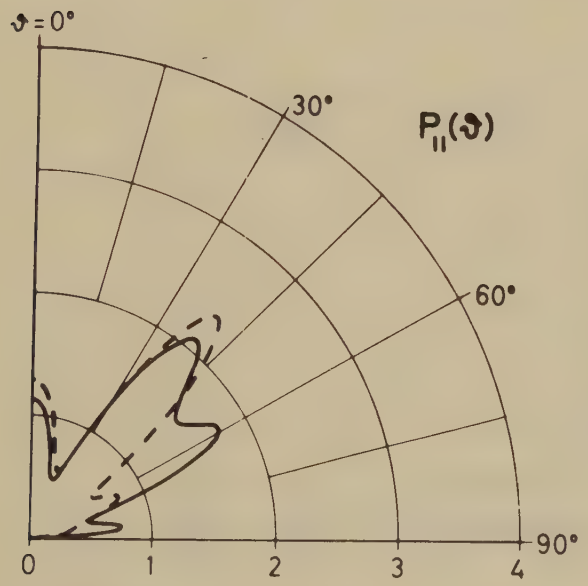


Fig. 24d : —— Ag / 200 C_{20} / 6 E / 20 C_{20} / 1,522

Fig. 24a-d :
Richtcharakteristiken der Phosphoreszenz der Farbstoffe C und E und der Fluoreszenz von C bei der Wellenlänge 525 nm

——— : Phosphoreszenz von Ag / m C_{20} / Farbstoff / 20 C_{20} / 1,522 wie angegeben

– – – – : Fluoreszenz von Ag / m C_{20} / 2 C / 20 C_{20} / 1,522

Fig. 25 a-b :
Richtcharakteristiken der Phosphoreszenz von E bei 525 nm
Ag / m C_{20} / 6 E / 20 C_{20} / 1,522

——— : gemessen

– – – – : gerechnet 1 Dipol Fig. 8b + 0,6 Dipole Fig. 8c

..... : gerechnet 1 Dipol Fig. 8b + 1,0 Dipole Fig. 8c

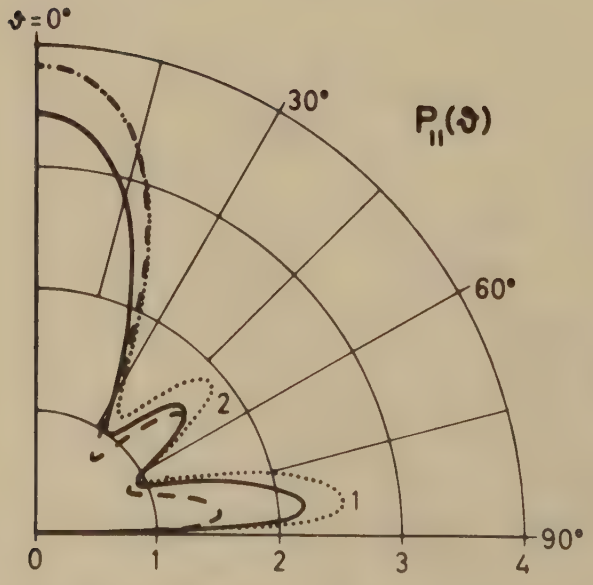


Fig. 25a : m = 150

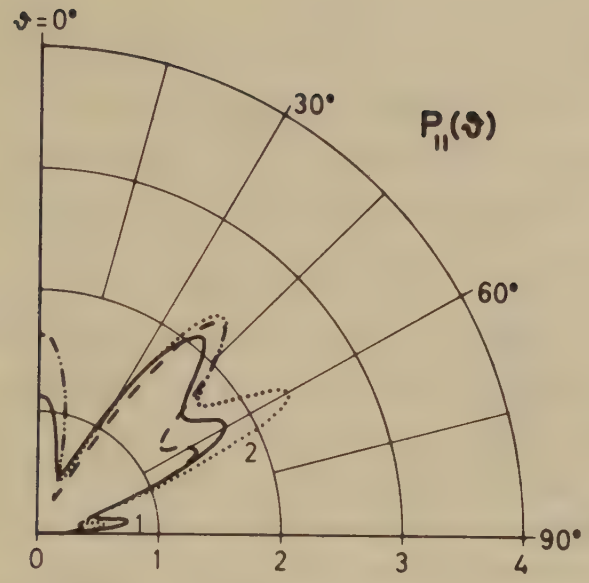


Fig. 25b : m = 200

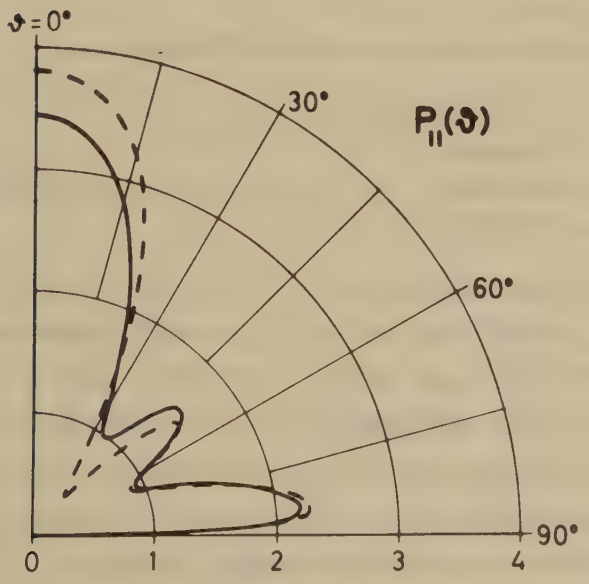


Fig. 26a : m = 150

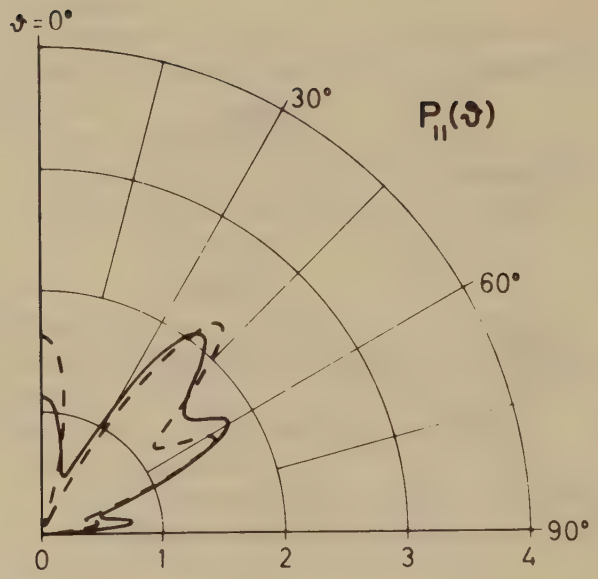


Fig. 26b : m = 200

Fig. 26 a-b :
Richtcharakteristiken der Phosphoreszenz von E bei 525 nm
Ag / m C_{20} / 6 E / 20 C_{20} / 1,522
——— : gemessen
– – – – : gerechnet 1 Dipol Fig. 8b + 1 Querquadrupol senkrecht zum Spiegel

während die Phosphoreszenzbande bei Farbstoff E im längerwelligen Bereich liegt als die Fluoreszenzbande. Daraus kann man schließen, daß bei Farbstoff C die Lichtemission bei Phosphoreszenz aus dem gleichen Energieniveau erfolgt wie bei der Fluoreszenz, man spricht in diesem Falle von "verzögerter Fluoreszenz". Bei der "echten" Phosphoreszenz wie im Falle des Farbstoffes E erfolgt die Lichtemission aus dem energieärmeren Triplett-Zustand.

Um aus den gemessenen Richtcharakteristiken der Phosphoreszenz von Farbstoff E auf die Natur des Übergangs zu schließen, wird wiederum wie in Abschnitt H (Fig. 22) versucht, Dipolanteile, deren Übergangsmomente senkrecht zum Spiegel stehen, in geeigneter Anzahl hinzuzufügen. Das Ergebnis zeigt Fig. 25a und b. Die ausgezogenen Kurven sind die gemessenen, die gestrichelten bzw. gepunkteten die berechneten unter der Annahme, daß 0,6 bzw. 1,0 Dipole der Orientierung nach Fig. 8c auf je einen der Orientierung nach Fig. 8a oder b entfallen. Man sieht, daß sich so keine befriedigende Übereinstimmung von Experiment und Rechnung herstellen läßt. Rechnet man mit soviel Dipolen senkrecht zum Spiegel, daß die experimentelle Höhe des Maximums 2 erreicht wird, so wird die Höhe des Maximums 1 noch lange nicht erreicht; rechnet man andererseits soviele senkrecht zum Spiegel stehende Dipole zu, daß die Höhe des Maximums 1 angenähert wird, so übertrifft die Höhe des Maximums 2 in der Rechnung die experimentelle bei weitem. Eine bessere Annäherung von Rechnung und Experiment müßte sich also dadurch erreichen lassen, daß man anstelle des Dipols senkrecht zum Spiegel einen anderen in der Einfallsebene polarisiertes Licht emittierenden Strahler in der Rechnung einführt, der noch stärker als der elektrische Dipol vorzugsweise in die Richtung großer Werte von ϑ strahlt. Diese Bedingung erfüllt zum Beispiel ein Querquadrupol, dessen Dipole, aus denen er zusammengesetzt ist, senkrecht zum Spiegel stehen. Seine Intensitätsverteilung ist, wie aus Gl. (D19) folgt, proportional $\sin^4\vartheta$ im Ver-

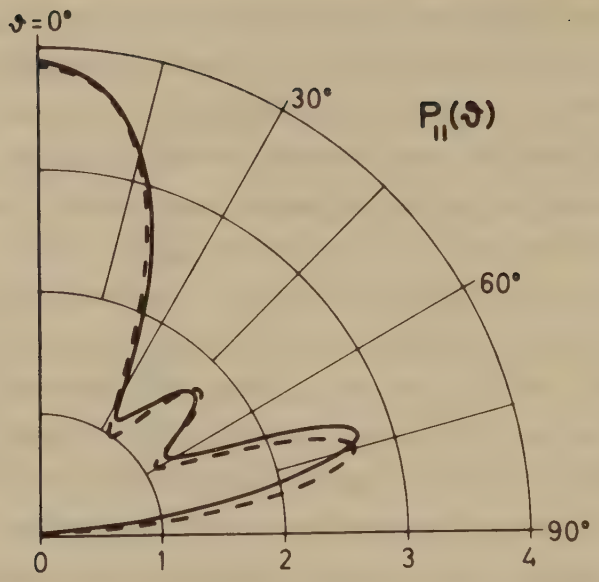


Fig. 27a : m = 150 , + 0,8 Dipole Fig. 8c

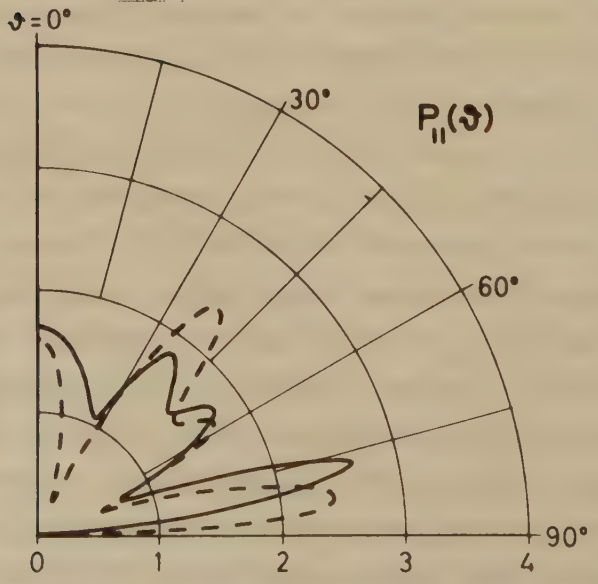


Fig. 27b : m = 200 , + 0,7 Dipole Fig. 8c

Fig. 27a-b :
Richtcharakteristiken der Phosphoreszenz von E bei 525 nm, gemessen in einem Immersionsmittel hoher Brechzahl
Ag / m C_{20} / 6 E / 20 C_{20} / 1,57
Immersionsmittel Ca ($Hg\ Br_4$) in H_2O
——— : gemessen
– – – – : berechnet 1 Dipol Fig. 8b + Anteile Dipol Fig. 8c wie angegeben

Fig. 28a-b :
Richtcharakteristiken der Phosphoreszenz von E bei 525 nm, gemessen in einem Immersionsmittel hoher Brechzahl
Ag / m C_{20} / 6 E / 20 C_{20} / 1,57
Immersionsmittel Tl(I)-Formiat in H_2O
——— : gemessen
– – – – : berechnet 1 Dipol Fig. 8b + 1 Dipol Fig. 8c

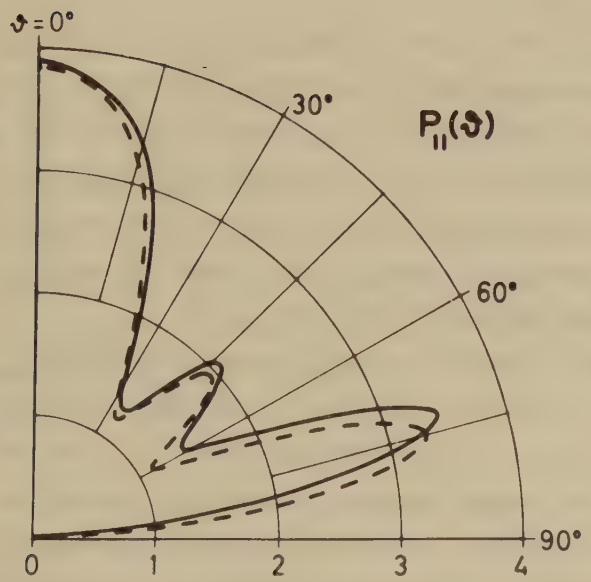


Fig. 28a : m = 150

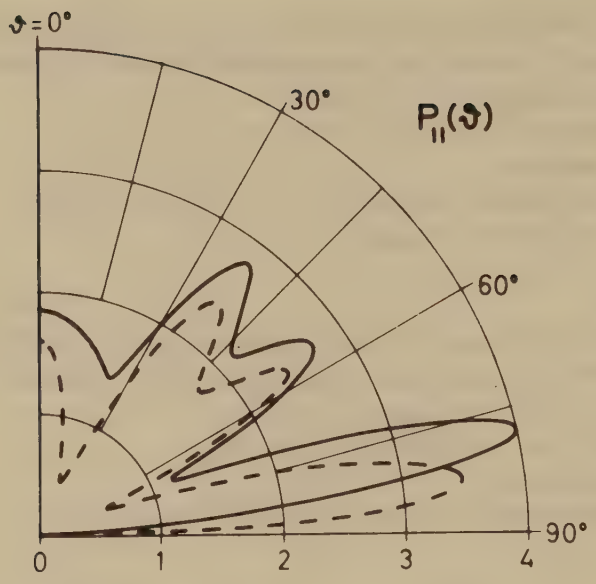


Fig. 28b : m = 200

gleich zu $\sin^2 \vartheta$ beim elektrischen Dipol. Fig. 26 zeigt ausgezogen die gemessenen Richtcharakteristiken der Phosphoreszenz von Farbstoff E und gestrichelt Kurven, bei deren Berechnung auf einen Dipol der Lage gemäß Fig. 8a oder b ein elektrischer Querquadrupol in der eben erwähnten Orientierung kommt. In diesem Falle stimmen die gerechneten und gemessenen Kurven fast überein.

Um die starke Brechung an der Grenzfläche zwischen Schichten und Immersionsmittel bei großen Winkeln ϑ herabzumindern und damit in diesem Winkelbereich, in dem sich Fluoreszenz- und Phosphoreszenzrichtcharakteristiken am stärksten unterscheiden, die Verhältnisse zu vereinfachen, wurden die gleichen Interferenzanordnungen wie oben in einem Immersionsmittel gemessen, dessen Brechzahl etwa der

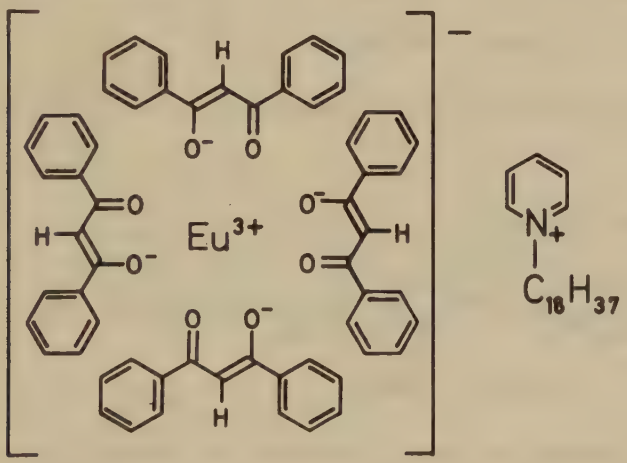
der außerordentlichen Brechzahl der Arachidatschichten entspricht. Fig. 27 zeigt als ausgezogene Kurven die Richtcharakteristiken der Interferenzanordnungen von Fig. 25 und 26, gemessen in wäßriger $Ca(HgBr_4)$-Lösung der Brechzahl $n_i = 1{,}57$. Diese lassen sich allein durch die Zugabe von 0,8 bzw. 0,7 senkrecht zum Spiegel stehenden Dipolen pro Dipol in der Lage von Fig. 8b in der Rechnung annähern (gestrichelte Kurve). Auch mit einer wäßrigen Lösung von Thalliumformiat läßt sich ein Immersionsmittel der Brechzahl 1,57 herstellen. Hierin gemessene Richtcharakteristiken wie in Fig. 27 zeigt Fig. 28 (ausgezogen). Überraschenderweise wurde festgestellt, daß bei großen Winkeln die Maxima der Richtcharakteristiken in Tl-Formiat höher sind als die entsprechenden in $Ca(HgBr_4)$ gemessenen (Fig. 27). Für diesen Unterschied fand sich bisher keine Erklärung. Auch diese Richtcharakteristiken lassen sich allein durch Zugabe von elektrischen Dipolen, und zwar durch einen Dipol pro Dipol nach Fig. 8b , rechnerisch gut annähern (gestrichelt in Fig. 28). Die Phosphoreszenzmessungen zeigen, daß zumindest ein höherer Anteil von senkrecht zum Spiegel stehenden Dipolmomenten als bei der Fluoreszenz der Cyaninfarbstoffe vorhanden ist, das Vorhandensein von Quadrupolanteilen läßt sich jedoch nur vermuten.

K. Anhang

1) Farbstoffe und Immersionsmittel

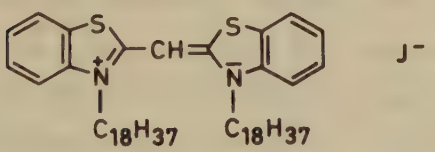
In dieser Arbeit wurden folgende Farbstoffschichten verwendet:

Farbstoffschicht A



als Mischschichten mit Heptadecylmethylketon im Verhältnis 1 : 2

Farbstoffschicht B

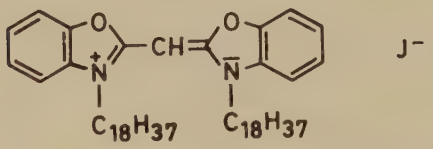


als Mischschicht mit Cadmiumarachidat im Verhältnis 1 : 10

Farbstoffschicht C

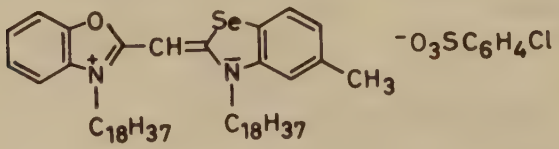
Farbstoff wie bei B, Mischschicht mit Tripalmitin im Verhältnis 1 : 10

Farbstoffschicht D



als Mischschicht mit Cadmiumarachidat im Verhältnis 1 : 10

Farbstoffschicht E



als Mischschicht mit Tripalmitin im Verhältnis 1 : 10

Farbstoff A wurde von W. SPERLING und die Farbstoffe B bis E wurden von J. SONDERMANN[17] dargestellt. Fig. 29 zeigt ausgezogen die Absorptions-, gestrichelt die Fluoreszenz- und gepunktet die Phosphoreszenzspektren der verwendeten Farbstoffschichten. Die Spektren wurden an Objektträgern gemessen, die mit 10 Schichten des jeweiligen Farbstoffes bedeckt waren. Die Normierung der Spektren erfolgte so, daß die Maxima gleich hoch wurden. In der Tabelle auf Seite 1 sind für die verschiedenen Farbstoffe und Meßwellenlängen die jeweiligen Filterkombinationen

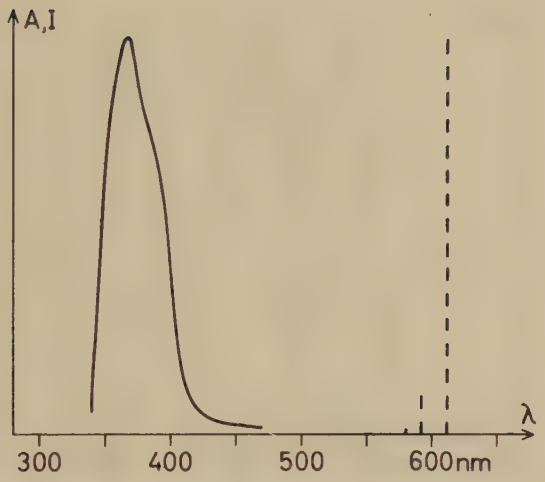


Fig. 29a : Farbstoffschicht A

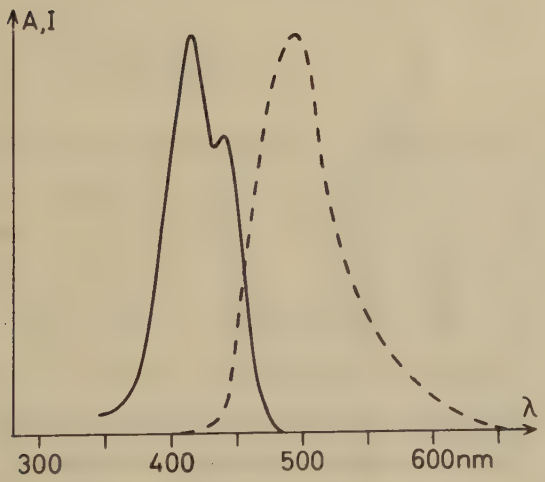


Fig. 29b : Farbstoffschicht B

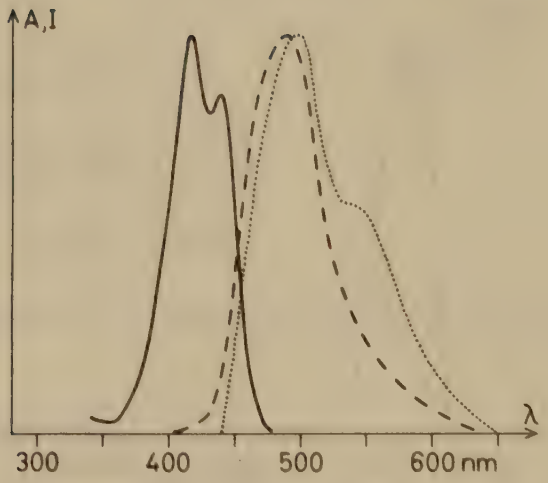


Fig. 29c : Farbstoffschicht C

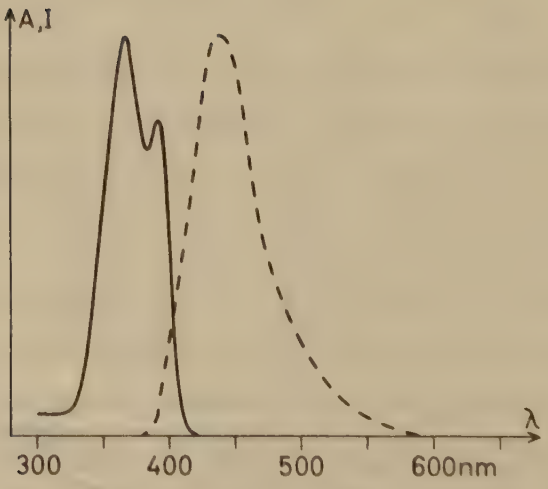


Fig. 29d : Farbstoffschicht D

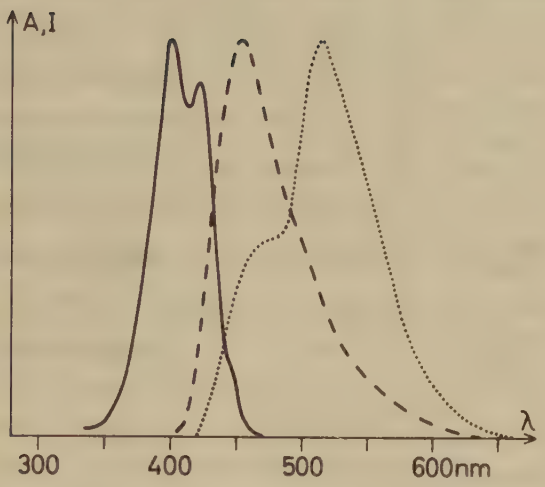


Fig. 29e : Farbstoffschicht E

Fig. 29a-e :
Spektren der Farbstoffschichten A - E
——— : Absorption
– – – – : Fluoreszenz
. . . . : Phosphoreszenz

für Anregungs- und Meßstrahlengang aufgeführt. Bei den PAL-, DAL - und AL- Filtern handelt es sich um Interferenzfilter, bei den anderen um Farbgläser, beide von der Fa. SCHOTT & Gen., Mainz. Als Immersionsmittel mit der Brechzahl in der Nähe der ordentlichen Brechzahl der Schichten wird eine wäßrige Lösung von $Ca(SCN)_2$ verwendet, für Messungen im Immersionsmittel der Brechzahl in der Nähe der außerordentlichen Brechzahl eine wäßrige Lösung von $Ca(HgBr_4)$.oder Tl(I)-Formiat. Farbstoff A wird durch

Farbstoff	Filter Anregung	Wellenlänge in nm, Art der Lumineszenz	Filter Meßstrahlengang
A	2mm BG18 +2mm UG2	612, Fl.	PAL618+1mmGG9
		592, Fl.	DAL586+PAL589 + 1mm GG9
D	4mm UG2 +3mm UG1	433, Fl.	PAL433+3mmGG13
	4mm UG2 +2mm UG1	480, Fl.	PAL480+1mmGG9
	2mm UG1 +2mmBG18	525, Fl.	PAL525+1mmGG9
		586, Fl.	PAL 586
		618, Fl.	PAL 618
B und C	3mm BG3 + AL 409	525, Fl.	PAL525+3mmGG7
	-	525, V.Fl.	PAL 525
E	-	525, Ph.	PAL 525

Tabelle der verwendeten Filterkombinationen

direkten Kontakt mit dem Immersionsmittel angegriffen, es wurden deshalb eine Anzahl Schutzschichten über die Farbstoffschichten gebracht. Auch ist die Phosphoreszenzintensität bei den Cyaninfarbstoffen größer, wenn sie unter einer Anzahl Schutzschichten liegen. Die beiden Immersi-

onsmittel aus $Ca(SCN)_2$ und $Ca(HgBr_4)$ eignen sich deshalb besonders gut für Phosphoreszenzmessungen, weil ihre große Zähigkeit und die schlechte Löslichkeit von Sauerstoff in ihnen die Phosphoreszenzlöschung durch Sauerstoff verhindert. Die Brechzahl der Schichten wurde in Kapitel F zu $n_o = 1{,}522$ bestimmt, dieser Wert wurde für die Wellenlängen 525 und 612 nm für Schichten und Immersionsmittel als gleich angenommen unter Vernachlässigung der Dispersion von Schichten und Immersionsmittel. Die Brechzahlen der Immersionsmittel wurden mit einem ABBÉ- Refraktometer der Fa. ZEISS gemessen.

2) Berechnung von Reflexionsvermögen und Phasensprung an Metallen

Um das Reflexionsvermögen ϱ^2 und den Phasensprung δ im Fall von absorbierenden Medien zu erhalten, wird in das Brechungsgesetz und die FRESNEL'schen Formeln der komplexe Brechungsindex des absorbierenden Mediums eingeführt (vgl. z.B. [18]). Für die Grenzfläche zwischen Arachidat (Brechungsindex n, reell) und Metallschicht (Brechungsindex $\hat{n}$, komplex) (Fig. 30) gilt dann formal:

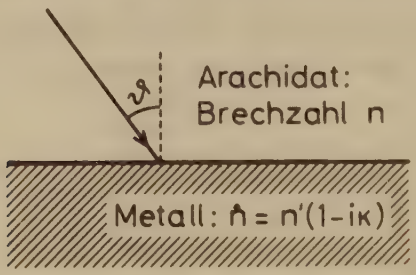


Fig. 30

$$\hat{n} \sin \vartheta' = n \sin \vartheta \qquad (K1)$$

Setzt man hierin

$$\hat{n} = n'(1 - i\varkappa) \qquad (K2)$$

mit $\varkappa$ = Absorptionsindex, n' = Brechzahl des Metalls und

$$\hat{n} \cos \vartheta' = u + iv \qquad (K3)$$

(u und v reell), so ergibt sich durch Gleichsetzen der Realteile bzw. der Imaginärteile von (K2):

$$u^2 - v^2 = n'^2 (1 - \varkappa^2) - n^2 \sin^2 \vartheta \qquad (K4)$$

$$u.v = - n'^2 \varkappa \qquad (K5)$$

Aus (K4) und (K5) folgt dann für u und v:

$$2 u^2 = n'^2(1 - \varkappa^2) - n^2 \sin^2 \vartheta + \sqrt{\left[n'^2(1 - \varkappa^2) - n^2 \sin^2 \vartheta\right]^2 + 4n'^4 \varkappa^2} \qquad (K6)$$

$$2\,v^2 = -\left[n'^2(1-\varkappa^2) - n^2\sin^2\vartheta\right] + \sqrt{\left[n'^2(1-\varkappa^2) - n^2\sin^2\vartheta\right]^2 + 4n'^4\varkappa^2} \qquad (K\,7)$$

Hierin ist wegen (K5) u oder v negativ, da $\varkappa$ positiv ist. An Gl. (K10) sieht man am einfachsten, daß $u > 0$ sein muß, da sonst $\varrho_\perp^2 > 1$ wird.

Nach Einführen von (K3) in die FRESNEL'schen Formeln ergibt sich:

$$\varrho_\perp e^{i\delta_\perp} = \frac{n\cos\vartheta - \hat{n}\cos\vartheta'}{n\cos\vartheta + \hat{n}\cos\vartheta'} = \frac{n\cos\vartheta - u - iv}{n\cos\vartheta + u + iv} \qquad (K\,8)$$

$$\varrho_\parallel e^{i\delta_\parallel} = \frac{n\cos\vartheta' - \hat{n}\cos\vartheta}{n\cos\vartheta' + \hat{n}\cos\vartheta} = \frac{n\hat{n}\cos\vartheta' - \hat{n}^2\cos\vartheta}{n\hat{n}\cos\vartheta' + \hat{n}^2\cos\vartheta}$$

$$= \frac{n(u+iv) - n'^2(1-\varkappa)^2\cos\vartheta}{n(u+iv) + n'^2(1-\varkappa)^2\cos\vartheta} \qquad (K\,9)$$

Daraus ergibt sich durch Auflösen nach ϱ und δ:

$$\varrho_\perp^2 = \frac{(n\cos\vartheta - u)^2 + v^2}{(n\cos\vartheta + u)^2 + v^2} \qquad (K10)$$

$$\varrho_\parallel^2 = \frac{\left[n'^2(1-\varkappa^2)\cos\vartheta - nu\right]^2 + \left[2n'^2\varkappa\cos\vartheta + nv\right]^2}{\left[n'^2(1-\varkappa^2)\cos\vartheta + nu\right]^2 + \left[2n'^2\varkappa\cos\vartheta - nv\right]^2} \qquad (K11)$$

$$\operatorname{tg}\delta_\perp = \frac{2vn\cos\vartheta}{u^2 + v^2 - n^2\cos^2\vartheta} \qquad (K12)$$

$$\operatorname{tg}\delta_\parallel = \frac{2nn'^2\cos\vartheta\left[-2\varkappa u - (1-\varkappa^2)v\right]}{n'^4(1+\varkappa^2)^2\cos^2\vartheta - n^2(u^2+v^2)} \qquad (K13)$$

Die Gleichungen (K10) bis (K13) gelten nur für den Fall, daß die Metallschicht so dick ist, daß die Vorgänge an der hinteren Grenzfläche vernachlässigt werden können, was bei den hier verwendeten Metallschichten immer erfüllt ist. Fig. 31 und 32 zeigen für zwei verschiedene Fälle die nach obigen Formeln berechnete Abhängigkeit von Reflexionsfaktor und Phasensprung beider Polarisationsrichtungen vom

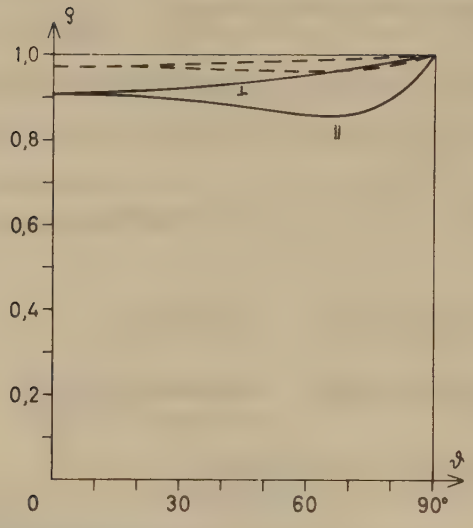


Fig. 31:
ϱ in Abhängigkeit von ϑ
——— : Gold, = 612 nm, – – – – : Silber, = 525 nm

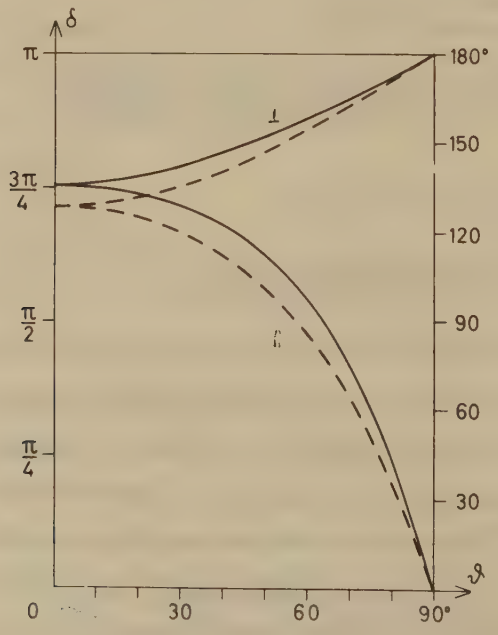


Fig. 32: δ in Abhängigkeit von ϑ, wie Fig. 31

Einfallswinkel ϑ. Die ausgezogenen Kurven gelten für Gold bei der Wellenlänge 612 nm ($n = 1{,}522$, $n'_{\varkappa} = 3{,}66$, $n' = 0{,}505$), die gestrichelten für Silber bei der Wellenlänge 525 nm ($n = 1{,}522$, $n'_{\varkappa} = 3{,}12$, $n' = 0{,}114$). Diese Werte von n' und $n'_{\varkappa}$ wurden wie alle anderen in dieser Arbeit verwendeten aus aus [19] entnommenen Werten interpoliert.

3) Berechnung von V für die Verschiedenen Polarisationsrichtungen

a) Polarisation senkrecht zur Einfallsebene:

Es ist nach (F11):

$$V_\perp = \frac{n_2}{n_1} \frac{d_{21\perp}^2}{1 + \varrho_\perp^2 r_\perp^2 - 2\varrho_\perp r_\perp \cos \Delta_\perp} \tag{K14}$$

Es gilt nun, die Parameter $d_{21\perp}$, $r_\perp$, $\varrho_\perp$ und $\Delta_\perp$ zu berechnen. $d_{21\perp}$ und $r_\perp$ ergeben sich aus den FRESNEL'schen Formeln zu:

$$r_\perp = \frac{n_o \cos\alpha - n_i \cos\vartheta}{n_o \cos\alpha + n_i \cos\vartheta} \tag{K15}$$

$$d_{21\perp} = \frac{2n_i \cos\vartheta}{n_o \cos\alpha + n_i \cos\vartheta} \tag{K16}$$

Dabei ist jetzt speziell für unseren Fall der Arachidatschichten n_o die ordentliche Brechzahl der Schichten, n_i ist die Brechzahl des Immersionsmittels. α und ϑ haben die Bedeutungen wie in Fig. 13. Nach dieser und nach (F3) ist:

$$\Delta_\perp = 2an_o - en_i - \delta_\perp \tag{K17}$$

Mit $e = b \sin\vartheta$, $n_o \sin\alpha = n_i \sin\vartheta$, $b = 2a \sin\alpha$ und $d' = a \cos\alpha$ ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta_\perp &= \left[\frac{2d'}{\cos\alpha} - \frac{2d' \sin^2\alpha}{\cos\alpha}\right] n_o - \delta_\perp \\ &= \frac{2d'n_o}{\cos\alpha}\left[1 - \sin^2\alpha\right] - \delta_\perp \\ &= 2n_o d' \cos\alpha - \delta_\perp \end{aligned} \tag{K18}$$

Hierbei ist der Abstand zwischen den beiden Grenzflächen d' (wie auch a, b und e) in Vielfachen der Wellenlänge ausgedrückt. Wird d' in Längeneinheiten gemessen, so gilt

$$\Delta_{\perp} = \frac{4\pi n_o d' \cos\alpha}{\lambda} - \delta_{\perp} \qquad (K19)$$

$\varrho_{\perp}$ und $\delta_{\perp}$ für den Winkel α werden nach Gl. (K10) und (K12) berechnet.

b) Polarisation in der Einfallsebene

Im Falle der Polarisation in der Einfallsebene ist die Bestimmung der Parameter $d_{12\parallel}$, $r_{\parallel}$, $\varrho_{\parallel}$ und $\Delta_{\parallel}$ wegen der Doppelbrechung der Arachidatschichten wesentlich komplizierter als im Falle der Polarisation senkrecht zur Einfallsebene. Fig. 33 zeigt die Brechung eines Lichtstrahles, der aus einem isotropen Medium der Brechzahl n_2 auf die Grenzfläche zu einem doppelbrechenden Medium der ordentlichen Brechzahl n_o und der außerordentlichen Brechzahl n_{ao} trifft, dessen optische Achse parallel zum Einfallslot ist, wie das bei unseren Arachidatschichten der Fall ist (vgl. z.B. [14]). Eine Wellenfront, zu der die Strahlen 1 und 2 gehören, trifft auf die Grenzfläche, die durch die Gerade durch B und C dargestellt wird. Während der Strahl 2 die Strecke AB mit der Geschwindigkeit $v_2 = c/n_2$ zurücklegt, legt der Strahl 1 im doppelbrechenden Medium die Strecke CT mit der Geschwindigkeit $v_s = c/n_s$ zurück. die Spitze des Vektors v_s beschreibt für seine verschiedenen räumlichen Richtungen ein Rotationsellipsoid, dessen Drehachse das Einfallslot ist, umd dessen Halbachsen v_o und v_{ao} (= Geschwindigkeiten in Richtung der ordentlichen und der außerordentlichen Brechzahl) sind. Dieses Ellipsoid nennt man die Wellenfläche (engl. ray velocity surface), in unserem zweidimensionalen Problem handelt es sich um eine halbe Ellipse der Halbachsen

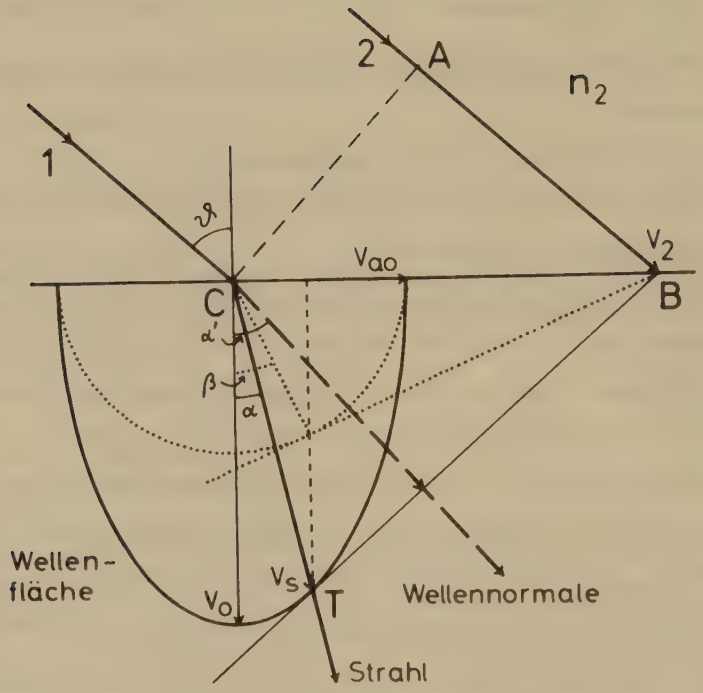


Fig. 33
Brechung in einem doppelbrechenden Medium
Erläuterung im Text.

v_o und v_{ao}. Der Punkt T ist der Berührungspunkt der Tangente von B an die Wellenfläche, die Tangente stellt die neue Wellenfront im doppelbrechenden Medium dar, die Wellennormale, die die Fortpflanzungsrichtung der Welle angibt, hat nicht die gleiche Richtung wie der Strahl. Der Einfallswinkel der Strahlen 1 und 2 sei ϑ, der Ausfallswinkel des Strahles im doppelbrechenden Medium α und der der Wellennormalen α'. Die Gleichung der Wellenfläche lautet dann:

$$\frac{1}{v_s^2} = \frac{\cos^2\alpha}{v_o^2} + \frac{\sin^2\alpha}{v_{ao}^2} \qquad \text{(K20)}$$

Um für einen bestimmten Winkel ϑ den zugehörigen Winkel α zu berechnen, bedienen wir uns der Tatsache, daß die Ellipse der Wellenfläche das affine Bild eines Kreises vom Radius v_{ao} ist, das Abbildungsverhältnis ist v_o/v_{ao}. Dieser Kreis, seine Tangente und das affine Bild des Winkels α, der Winkel β, die keine physikalische Bedeutung haben, sind in Fig. 33 gepunktet eingezeichnet. Mittels dieser Hilfskonstruktion ergibt sich:

$$\frac{\sin\beta}{\sin\vartheta} = \frac{v_{ao}}{v_2} = \frac{n_2}{n_{ao}} \qquad \text{(K21)}$$

bzw.

$$\sin^2\beta = \sin^2\vartheta \, \frac{n_2^2}{n_{ao}^2} \qquad \text{(K22)}$$

Außerdem folgt aus dem Abbildungsmaßstab der affinen Abbildung

$$\frac{\operatorname{tg}\beta}{\operatorname{tg}\alpha} = \frac{v_o}{v_{ao}} = \frac{n_{ao}}{n_o} \qquad \text{(K23)}$$

Durch Quadrieren von (K23), durch Ersetzen des Tangens durch den Quotienten aus Sinus und Cosinus und durch Einsetzen von (K22) erhält man:

$$\frac{n_2^2 \sin^2\vartheta\,(1 - \sin^2\alpha)}{n_{ao}^2 \sin^2\alpha\,(1 - \sin^2\vartheta \cdot n_2^2/n_{ao}^2)} = \frac{n_{ao}^2}{n_o^2} \qquad \text{(K24)}$$

Löst man diese Gleichung nach $\sin^2\alpha$ auf, so erhält man die Abhängigkeit des Winkels α vom Winkel ϑ :

$$\sin^2\alpha = \frac{n_o^2 \, n_2^2 \sin^2\vartheta}{n_{ao}^4 + n_2^2 \,(n_o^2 - n_{ao}^2) \sin^2\vartheta} \qquad \text{(K25)}$$

Für die Abhängigkeit von α' gilt, wie man aus Fig. 33 leicht entnehmen kann, das SNELLIUS'sche Brechungsgesetz:

$$\frac{\sin\alpha'}{\sin\vartheta} = \frac{v_w}{v_2} = \frac{n_2}{n_w} \qquad \text{(K26)}$$

Dabei sind V_w und n_w die Geschwindigkeit und die Brechzahl der Wellenfront im doppelbrechenden Medium. Die Brechzahl für den Strahl erhält man aus (K20) unter Verwendung von $n = c/v$

$$n_s^2 = n_o^2 \cos^2\alpha + n_{ao}^2 \sin^2\alpha \quad , \qquad \text{(K27)}$$

die Brechzahl n_w für die Wellennormale wird gegeben durch das "Indexellipsoid" (das der Wellenfläche im mathematischen Sinne ähnlich ist), wie man unter Verwendung der gepunkteten Hilfskonstruktion errechnen kann:

$$\frac{1}{n_w^2} = \frac{\cos^2\alpha'}{n_o^2} + \frac{\sin^2\alpha'}{n_{ao}^2} \qquad \text{(K 28)}$$

Die Faktoren $r_\parallel$ und $d_{21\parallel}$ haben bei Verwendung des Winkels α und der Brechzahl n_s die mathematische Form der entsprechenden FRESNEL'schen Formeln:

$$r_\parallel = \frac{n_s \cos\vartheta - n_i \cos\alpha}{n_s \cos\vartheta + n_i \cos\alpha} \qquad \text{(K29)}$$

$$d_{21\parallel} = \frac{2n_i \cos\vartheta}{n_s \cos\vartheta + n_i \cos\alpha} \qquad \text{(K30)}$$

Wenn man zur Berechnung von $\Delta_\parallel$ die Richtung und die Brechzahl für die Wellennormale verwendet, erhält man:

$$\Delta_\parallel = \frac{4\pi n_w d' \cos\alpha'}{\lambda} - \delta_\parallel(\alpha') \qquad \text{(K31)}$$

Drückt man diese Gleichung jedoch auch in der Richtung und Brechzahl des Strahles aus, so erhält man:

$$\Delta_{\parallel} = \frac{4\pi n_o^2 \, d' \cos\alpha}{s \cdot \lambda} - \delta_{\parallel}(\alpha) \qquad \text{(K32)}$$

Entsprechend dieser Gleichung hat man auch bei der Berechnung der Richtcharakteristiken ein

$$\Theta = \frac{4\pi n_o^2 \, d \cos\alpha}{s\lambda} - \delta_{\parallel}(\alpha) \qquad \text{(K33)}$$

zu verwenden. Für $\varrho_{\parallel}$ und $\delta_{\parallel}$ bei einem doppelbrechenden Medium erhält man

$$\varrho_{\parallel}^2 = \frac{\left[n'^2(1-\varkappa^2)\cos\alpha - n_s\bar{u}\right]^2 + \left[2n'^2\varkappa\cos\alpha + n_s\bar{v}\right]^2}{\left[n'^2(1-\varkappa^2)\cos\alpha + n_s\bar{u}\right]^2 + \left[2n'^2\varkappa\cos\alpha - n_s\bar{v}\right]^2}$$

$$\operatorname{tg}\delta_{\parallel} = \frac{2n_s n'^2\cos\alpha\left[-2\varkappa\bar{u} - (1-\varkappa^2)\bar{v}\right]}{n'^4(1+\varkappa^2)^2\cos^2\alpha - n_s^2(\bar{u}^2+\bar{v}^2)} \qquad \text{(K34)}$$

in der gleichen mathematischen Form wie in (K11) und (K13), nur daß $\bar{u}$ und $\bar{v}$ etwas anders lauten als u und v:

$$2\bar{u}^2 = n'^2(1-\varkappa^2) - \sin^2\alpha\, n_{ao}^4/n_s^2 + \sqrt{\left[n'^2(1-\varkappa^2) - \sin^2\alpha\, n_{ao}^4/n_s^2\right]^2 + 4n'^4\varkappa^2}$$

$$2\bar{v}^2 = -\left[n'^2(1-\varkappa^2) - \sin^2\alpha\, n_{ao}^2/n_s^2\right] + \sqrt{\left[n'^2(1-\varkappa^2) - \sin^2\alpha\, n_{ao}^4/n_s^2\right]^2 + 4n'^4\varkappa^2}$$

mit $\bar{v} < 0$ wie in Anhang 2. Bei Anwendung von Gl. (F10) für die Polarisationsrichtung in der Einfallsebene ist für $n_2 = n_i$ und $n_1 = n_w$ zu setzen.

L. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine Apparatur beschrieben, mit der sich die Richtungsverteilung der Lumineszenzstrahlung organischer Farbstoffe messen läßt, die sich in einem bestimmten Abstand vor einem Spiegel befinden. Die Präparate werden dadurch hergestellt, daß man nacheinander auf Glas eine aufgedampfte Metallschicht als Spiegel, eine bestimmte Anzahl monomolekularer Arachidatschichten sowie eine monomolekulare Farbstoffschicht bringt. Es wurden Richtcharakteristiken der Fluoreszenz und Phosphoreszenz verschiedener Farbstoffe in verschiedenen Abständen vom Spiegel gemessen und berechnet, und zwar in den Polarisationsrichtungen senkrecht zur Einfallsebene und in der Einfallsebene. In den Rechnungen wurde die Doppelbrechung der Arachidatschichten berücksichtigt, und durch Experimente ihre ordentliche und außerordentliche Brechzahl bestimmt. Es konnte gezeigt werden, daß bei dem verwendeten Europiumfarbstoff die Strahler in ihrer Richtung statistisch in der Schicht verteilt sind, und daß es sich bei der Fluoreszenz bei 612 nm um elektrische Dipolstrahlung und bei 592 nm zumindest zum großen Teil um magnetische Dipolstrahlung handelt. Aus den gemessenen Richtcharakteristiken der Fluoreszenz der verwendeten Cyaninfarbstoffe wurde geschlossen, daß es sich hier um elektrische Dipolstrahlung handelt, und daß die Übergangsmomente der Fluoreszenz weitgehend in der Schichtebene orientiert sind. Aus den Richtcharakteristi-

ken der vom Triplett-Zustand ausgehenden "echten" Phosphoreszenz eines Cyaninfarbstoffes läßt sich schließen, daß die Richtung des Übergangsmomentes von dem der Fluoreszenz stark abweicht. Ein Anteil elektrischer Quadrupolstrahlung ist möglich, aber nicht schlüssig nachzuweisen.

M. Literaturverzeichnis

1 P. Selényi, Ann. der Physik 35, 444 (1911)

2 O. Wiener, Wied. Ann. 40, 203 (1890)

3 P. Selényi, Zeits. für Physik 108, 401 (1938)

4 P. Selényi, Phys. Rev. 56, 477 (1939)

5 O. Halpern, F.W. Doermann, Phys. Rev. 52, 937 (1937)

6 F.W. Doermann, Phys. Rev. 53, 420 (1938)

7 F.W. Doermann, O. Halpern, Phys. Rev. 55, 486 (1939)

8 S. Freed, S.I. Weissman, Phys. Rev. 60, 440 (1941)

9 S.I. Weissman, D. Lipkin, J. Am. Chem. Soc. 64, 1916 (1942)

10 D. Kossel, Praxis der Naturw. 7, 44 (1958)

11 K.L. Blodgett, J. Am. Chem. Soc. 57, 1007 (1935), I. Langmuir, V.J. Schaefer, J. Am. Chem. Soc. 59, 1406 (1937)

12 W. Kauzmann, "Quantum Chemistry", Academic Press N.Y. 1957,

13 K.L. Blodgett, I. Langmuir, Phys. Rev 51, 964 (1937)

14 F.A. Jenkins, H.E. White, "Fundamentals of Optics", McGraw-Hill N.Y. 1957

15 K.H. Drexhage, Habil.-Schrift Marburg 1967

16 P. Tillmann, Diss. Marburg 1966

17 W. Sperling, J. Sondermann, unveröffentlicht

18 M. Born, E. Wolf, "Principles of Optics", Pergamon Press 1959

19 Landolt. Börnstein, "Zahlenwerte und Funktionen", Springer 1962, Bd. II/8

20 H. Kuhn, M.M. Zwick, Z. f. Naturf. 17a, 411 (1962), H. Kuhn, M.M. Zwick, K.H. Drexhage, Ber. Bunsenges. f. Phys. Chemie 67, 62 (1963), H. Bücher, K.H. Drexhage, M. Fleck, H. Kuhn, D. Möbius, F.P. Schäfer, J. Sondermann, W. Sperling, P. Tillmann, J. Wiegand, Mol. Crystals 2, 199 (1967)

Die Berechnungen wurden an der Zentralen Rechenanlage der Philipps - Universität in der Programmiersprache FORTRAN durchgeführt.

Lebenslauf

Am 6. April 1939 wurde ich in Berlin geboren. Von 1946 bis 1950 besuchte ich die Grundschule in Marburg, von 1950 bis 1954 das Städtische Realgymnasium in Marburg und von 1954 bis 1959 das Rethel-Gymnasium in Düsseldorf, wo ich auch die Reifeprüfung ablegte.

Im gleichen Jahr begann ich an der Philipps-Universität Marburg das Studium der Physik und legte am 30. 10. 1961 Die Diplom-Physiker-Vorprüfung ab.

Im Sommersemester 1963 studierte ich an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn und kehrte zum Wintersemester 1963/64 nach Marburg zurück.

Im Herbst 1963 begann ich unter der Anleitung von Prof. Dr. H. Kuhn meine Diplomarbeit über das Thema: "Richtungsabhängigkeit der Fluoreszenzintensität einer monomolekularen Schicht eines Europiumkomplexes in definiertem Abstand vor einem Spiegel", im April 1966 bestand ich die mündliche Diplom-Physiker-Hauptprüfung.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten: Appel, Beckey, Comes, Dimroth, Drexhage, Ecker, Groth, Hückel, Huckemann, Kamke, Klingen, Kockel, Kowalsky, Kuhn, Madelung, Peyerimhoff, Pfeil, Richter, Schmid, Suchy, Walcher, Wolter.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Doz. Dr. K.H. Drexhage, danke ich herzlich für die tatkräftige Förderung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. H. Kuhn möchte ich für sein Interesse an dieser Arbeit danken.